



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO
TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

LARI HANNUKAINEN

ARSEENIRISKIN HALLINTA KALLIORAKENNUSHANKKEEN TO-
TEUTUSVAIHEEN AIKANA

Diplomityö

Tarkastajat: Professori Pauli Koli-
soja ja tutkijatohtori Aino-Maija La-
kaniemi

Tarkastajat ja aihe hyväksytty
Talouden ja rakentamisen tiede-
kuntaneuvoston kokouksessa 6.
kesäkuuta 2015

TIIVISTELMÄ

LARI HANNUKAINEN: Arseeniriskin hallinta kalliorakennushankkeen toteutusvaiheen aikana

Tampereen teknillinen yliopisto

Diplomityö, 147 sivua, 23 liitesivua

Marraskuu 2015

Rakennustekniikan diplomi-insinöörin tutkinto-ohjelma

Pääaine: Yhdyskuntien ympäristötekniikka

Tarkastajat: professori Pauli Kolisoja ja tutkijatohtori Aino-Maija Lakaniemi

Avainsanat: arseeni, xrf, kenttämittari, riskinhallinta

Arseeni on haitallinen puolimetalli, jota esiintyy Suomessa Pirkanmaan kallioperässä luonnostaan kohonneina pitoisuuksina. Kalliorakennushankkeessa kalliosta irrotettu louhe on läjitysalueella alttiina ilmakehän ja veden rapauttaville vaikutuksille, jolloin arseenia voi vapautua louheesta ympäristöön. Louheen arseenipitoisuutta ja ympäristökelpoisuutta selvitetään Pirkanmaalla yleensä jo kalliorakennushankkeen suunnitteluvaiheessa, mutta toisinaan edellytetään kallioperän arseenipitoisuuden tarkkailua myös louhinnan aikana.

Tässä työssä tutkittiin kolmen näytteenottomenetelmän sekä kolmen analyttisen menetelmän soveltuvuutta kallioperän arseenipitoisuuksien seurantaan. Tutkitut näytteenottomenetelmät olivat poravasarella louheesta porattu porasoija, tunnelin porauskaluston tuottama porausliete sekä lohkenäytteenotto louheesta. Käytetyt analyttiset menetelmät olivat näytteiden mittaus kannettavalla XRF-kenttämittarilla, näytteiden analysointi XRF-spektrometrillä laboratoriossa sekä kuningasvesiliukoisten pitoisuuksien määrittäminen ICP-MS-menetelmällä. Näytteitä otettiin kaikilla menetelmillä yhteensä 20 pisteestä Tampereen Rantatunneli -hankkeen louhinnan aikana. Kaikista näytteistä määritettiin arseenipitoisuus kenttämittarilla, jonka jälkeen valittiin viisi näytepistettä, joiden näytteistä määritettiin arseenipitoisuudet myös XRF-menetelmällä sekä kuningasvesiliukoiset pitoisuudet ICP-MS-menetelmällä, jota käytettiin vertailumenetelmänä. Myös tunnelin poistovedestä otettujen vesinäytteiden arseenipitoisuustietoa tutkittiin ICP-MS-menetelmällä.

Analyysien perusteella Tampereen rantatunnelin hankealueen kallioperässä arseenipitoisuudet ($< 11 \text{ mg kg}^{-1}$) ovat pääosin selvästi Pirkanmaan taustapitoisuuksia (26 mg kg^{-1}) pienempiä. Havaitut poikkeukset liittyivät yleensä arseenipitoisiin rakotäytemineraaleihin, kuten raudan oksihydroksideihin. Myöskään vesinäytteiden arseenipitoisuudet eivät ylittäneet viitearvoja.

Tutkimuksen perusteella vertailukelpoisimpia tuloksia tuottivat porasoijanäytteiden analysointi kenttämittarilla sekä vertailumenetelmänä käytetyllä kuningasvesiuutolla, joilla saadut tulokset olivat puolikvantitatiivisia. Eniten poikkeamaa suhteessa vertailumenetelmään esiintyi porauslietenäytteiden analyysituloksissa, mikä johtuu todennäköisesti porauksessa käytettävän huuhteluveden lajittavista ja kontaminoivista vaikutuksista, jotka aiheuttavat määritettyihin arseenipitoisuuksiin satunnaisvirhettä. Lohkenäytteistä saatiin myös kohtalaisia analyysituloksia, mutta niiden suuri raekoko vaikutti ainakin kenttämittaritulosten hajontaan. XRF-menetelmällä saatiin lähinnä kvalitatiivisia tuloksia.

ABSTRACT

LARI HANNUKAINEN: Arsenic Risk Management during Tunnel Excavation Phase

Tampere University of Technology

Master of Science Thesis, 147 pages, 23 Appendix pages

November 2015

Master's Degree Programme in Civil Engineering

Major: Municipal Environmental Engineering

Examiners: Professor Pauli Kolisoja and Postdoctoral Researcher Aino-Maija Lakaniemi

Keywords: Arsenic, XRF, FP-XRF, Risk Management

Arsenic is a hazardous metalloid that occurs as naturally elevated concentrations in the bedrock of Pirkanmaa region, Finland. In a rock construction project the rock waste is usually deposited at a suitable site, where it is exposed to the weathering effects of the atmosphere and precipitation. Thus, arsenic may be released to the environment from the deposition site. In the Pirkanmaa region, arsenic concentrations and the environmental qualification of the rock waste is usually assessed during the planning phase of a rock construction project but occasionally arsenic concentration monitoring is required during the excavation phase as well.

In this thesis, three different rock sampling techniques were evaluated for the purpose of arsenic concentration monitoring: rock powder sampling by hammer drill, rock sludge collection from the drilling of the blast holes and block sampling from the waste rock. Three different analytical methods were also evaluated: analysis by Field-Portable (FP) XRF, ED-XRF in laboratory conditions and the aqua regia digestion combined with ICP-MS. Rock samples were collected during the excavation phase of the "Tampereen Ranta-tunneli" road tunnel. Samples were collected from 20 sampling points by all three methods. All samples were analysed for arsenic by FP-XRF after which samples from 5 sample points were chosen to be analysed by ED-XRF and aqua regia digestion combined with ICP-MS, which was used as a reference method. The arsenic concentrations of the tunnel waste waters were also analysed by ICP-MS.

The arsenic concentrations detected were significantly lower ($< 11 \text{ mg kg}^{-1}$) than the bedrock and soil background values (26 mg kg^{-1}) in the Pirkanmaa region. The detected exceptions were related to arsenic rich joint filling minerals, such as iron oxyhydroxides. The concentrations in the tunnel waste waters were also lower than the reference values.

According to the results, the most feasible method for arsenic concentration monitoring of the excavated bedrock is the rock powder sampling combined with the analysis by FP-XRF or aqua regia digestion and ICP-MS, which provided semi-quantitative and quantitative results, respectively. The greatest bias comparing to the reference method occurred in the rock sludge samples, which is explained by the random errors caused by the contaminating effects of the flushing water used in the drilling of the blast holes. Block sampling provided moderate results, but the coarse grain size distributions of the samples induced deviation in the FP-XRF results. ED-XRF method provided mainly qualitative results.

ALKUSANAT

Tämä diplomityö on laadittu Saanio & Riekkola Oy:n toimeksiannosta Tampereen Rantatunneli -hankkeessa. Diplomityöprosessi alkoi kesällä 2014 ja nyt, useiden haastavien ja opettavaisten vaiheiden jälkeen, voin viimein saattaa prosessin päätökseen.

Tahdon kiittää työni tarkastajia professori Pauli Kolisojaa ja tutkijatohtori Aino-Maija Lakaniemeä työni tarkastamisesta ja rakentavasta palautteesta, jota diplomityöprosessin loppuvaiheessa sain. Erityiskiitos kuuluu myös työni ohjaajille geologi Emmi Eromalle ja projektipäällikkö Kari Äikäkselle työni kommentoinnista ja saamastani ohjauksesta. Suuri kiitos myös projektipäällikkö Kalle Hollménille, jonka ansiosta koko tämä prosessi oli mahdollinen. Kiitos myös Elina Hankiolalle ja Jenni Nevalaiselle mukavista kartoitushetkistä Rantatunnelissa.

Tahdon kiittää myös kuluneista vuosista Rakennustekniikan laitoksen Maa- ja pohjarakenteiden yksikön koko henkilökuntaa mielenkiintoisista kursseista rakennusgeologian parissa sekä hyvistä muistoista yhdessä tekemisestä.

Suuri kiitos myös perheelleni tuesta jota olen opiskeluaikanani saanut. Erityiskiitos Vernalle kärsivällisyydestä ja kannustuksesta niinä hetkinä, kun diplomityöprosessi tuntui erityisen haastavalta.

Viimeisenä tahdon kiittää kaikkia Venge Ry:n ystäviäni. Ilman teidän tukeanne tuskin oltaisiin tässä pisteessä. Viimeisen kuuden vuoden aikana olen saanut etuoikeuden opiskella parhaassa mahdollisessa porukassa. Kiitos teille kaikista niistä hetkistä, joita yhdessä koettiin.

Tampereella 21.10.2015

Lari Hannukainen

Sisällys

Lyhenteet ja merkinnät.....	viii
1 Johdanto.....	1
1.1 Taustaa.....	1
1.2 Arseeniriskin hallinta kalliorakennushankkeissa.....	2
1.3 Tutkimuksen vaiheet	3
2 Tampereen rantatunneli -hanke sekä arseeniriskin arviointi ja hallinta hankkeen eri vaiheissa.....	4
2.1 Tampereen Rantatunneli -hanke	4
2.2 Riskin arvioinnin ja hallinnan peruskäsitteitä.....	6
2.2.1 Riski	6
2.2.2 Riskinarviointi	6
2.2.3 Riskinhallinta	7
2.3 Arseeniriskin arviointi ja hallinta Tampereen Rantatunneli -hankkeessa.....	10
2.3.1 Ympäristövaikutusten arviointiselostus – arseeniselvitys ja ehdotus seurantaohjelmasta.....	10
2.3.2 Yleis- ja tiesuunnitelmat – tarkentuva seurantaohjelma	11
2.3.3 Allianssin KAS-vaihe – uusi arseeniselvitys ja hankesuunnitelma.....	12
2.3.4 Toteutusvaiheen aikainen arseenipitoisuuden seuranta – tutkimuksen päätavoitteet.....	13
3 Arseeni ympäristössä.....	16
3.1 Arseeni alkuaineena	16
3.2 Arseenin terveys- ja ympäristövaikutukset.....	16
3.3 Arseenin globaali kiertokulku.....	17
3.4 Arseeni hydrosfäärissä	21
3.4.1 Arseenin spesiaatio hydrosfäärissä	21
3.4.2 Arseenin liukoisuutta ja kulkeutumista kontrolloivat tekijät	23
3.4.3 Arseenin kulkeutuminen sekä pitoisuudet pinta- ja pohjavesissä..	25
3.4.4 Arseeni merivedessä ja merisedimenteissä	26
3.5 Arseeni litosfäärissä	28
4 Arseeni Tampereen kallioperässä	34
4.1 Kohdealueen geologinen ympäristö.....	34
4.1.1 Tampereen liuskevyöhyke.....	35
4.1.2 Pirkanmaan migmatiittialue.....	35
4.1.3 Tampereen rantatunnelin geologia.....	36
4.2 Pirkanmaan kallioperän geologiset kehitysvaiheet ja arseenipitoisuuden kehittyminen	38
4.3 Tunnettuja arseenin rikastumistapoja Pirkanmaan kallioperässä	39

	4.3.1 Arseenin esiintyminen kultaesiintymien yhteydessä	40
	4.3.2 Arseenin esiintyminen malmitumattomassa kallioperässä.....	40
	4.4 Arseeniprovinssit	41
5	Arseenin ympäristöanalytiikka.....	43
	5.1 Näytteenottomenetelmiä.....	43
	5.1.1 Näytteenottosuunnitelma.....	43
	5.1.2 Kallioperänäytteet	44
	5.1.3 Vesinäytteet	44
	5.2 Arseenipitoisuuksien tutkiminen kallioperänäytteistä	45
	5.2.1 Röntgenfluoresenssi (XRF)	46
	5.2.2 Totaaliuutot.....	47
	5.2.3 Pseudototaaliuutot – kuningasvesiuutto	47
	5.2.4 Uttoliuoksen arseenipitoisuuden määrittäminen.....	48
	5.3 Arseeniriskin hallinnassa käytettyjä menetelmiä muissa kalliorakennushankkeissa	48
	5.3.1 Japanin tunnelikohteet.....	49
	5.3.2 Katzembergin tunneli Saksassa	50
	5.3.3 P-Hämppi.....	50
	5.4 Tutkimukseen valittavat menetelmät	51
6	XRF-analytiikan teoria ja laitteisto	52
	6.1 Röntgenfluoresenssin teoreettinen tausta	52
	6.2 Röntgensäteilyn vuorovaikutus aineen kanssa	54
	6.2.1 Röntgensäteilyn vaimeneminen aineessa.....	55
	6.2.2 Valosähköinen ilmiö ja röntgenfluoresenssi	57
	6.2.3 Sirontailmiöt	62
	6.2.4 Matriisivaikutukset	63
	6.3 Röntgenfluoresenssimenetelmän kalibrointitavat ja matriisikorjaukset .	64
	6.3.1 Laimennusmenetelmä	65
	6.3.2 Standardin lisäysmenetelmä	66
	6.3.3 Sisäisen standardin menetelmä	66
	6.3.4 Compton-korjaus	67
	6.3.5 Matemaattiset matriisikorjausmallit.....	69
	6.4 XRF-menetelmän suorituskyky	73
	6.4.1 Laitteiston herkkyys.....	73
	6.4.2 Toteamisraja	74
	6.4.3 Määrittäysraja ja epävarmuus.....	76
	6.5 Röntgenfluoresenssispektrometrit.....	78
	6.5.1 Energiadiispersiiviset röntgenfluoresenssispektrometrit.....	78
	6.5.2 Aallonpituusdispersiiviset röntgenfluoresenssispektrometrit	79
	6.6 Kenttämittarit	80
7	Materiaalit ja menetelmät	83

7.1	Kohdealueen taustapitoisuudet	83
7.2	Kallioperänäytteet	83
7.2.1	Lohkarenaytteet	84
7.2.2	Porasoijanaytteet	85
7.2.3	Kivilietenäytteet	87
7.2.4	Referenssinäytteet	88
7.2.5	Vesinäytteet	88
7.3	Näytteiden esikäsittely	89
7.3.1	Lohkarenaytteet	89
7.3.2	Porasoijanaytteet	90
7.3.3	Kivilietenäytteet	90
7.3.4	Referenssinäytteet	90
7.4	Näytteenoton ja esikäsittelyn laadunvarmistus	91
7.5	Kalibrointi	92
7.5.1	Kenttämittarin kalibrointi	92
7.5.2	Laboratorio-röntgenfluoresenssispektrometrin kalibrointi	92
7.6	Analyysit	94
7.6.1	Kenttämittarianalyysi	94
7.6.2	Röntgenfluoresenssianalyysi	95
7.6.3	Kuuma kuningasvesiuutto ja ICP-MS	95
7.6.4	Vesinäytteet	95
7.7	Menetelmien validointi	95
7.7.1	Kenttämittarimenetelmän validointi	95
7.7.2	Röntgenfluoresenssimenetelmän validointi	96
8	Tulokset	98
8.1	Taustapitoisuudet	98
8.2	Kenttämittarimenetelmän tulokset	99
8.3	Röntgenfluoresenssispektrometrianalyysin tulokset	103
8.4	AR+ICP-MS -menetelmällä varmennetut pitoisuudet	104
8.5	Määritysmenetelmien vertailutuloksia	105
8.6	Vesinäytteiden analyysitulokset	106
8.7	Menetelmien validoinnin tulokset	107
8.7.1	Kenttämittarimenetelmän validoinnin tulokset	107
8.7.2	Röntgenfluoresenssimenetelmän validoinnin tulokset	111
9	Tulosten tarkastelu	113
9.1	Kallioperän arseenipitoisuudet	113
9.1.1	Näytepiste C	113
9.1.2	Näytepiste D	114
9.1.3	Näytepiste A	115
9.1.4	Kiisumineraalien esiintyminen ja arseeni	115
9.2	Vesinäytteiden arseenipitoisuudet	116

9.3	Arseeniriskin hallinta pitoisuustietojen perusteella	118
9.4	Arseeniriskin hallintaan soveltuvat näytteenottomenetelmät ja näytteiden esikäsittely	119
9.4.1	Porasoijanäytteet	120
9.4.2	Porauslietenäytteet	121
9.4.3	Lohkarenäytteet	122
9.4.4	Näytteenoton epävarmuustekijät.....	123
9.5	Arseeniriskin hallintaan soveltuvat analyysimenetelmät	124
9.5.1	Kenttämittarimenetelmä	124
9.5.2	Röntgenfluoresenssimenetelmä	126
9.5.3	AR+ICP-MS-menetelmä	128
9.5.4	Kallioperän arseenipitoisuuksien seurantaan soveltuvan menetelmän valinta	129
10	Johtopäätökset.....	132
10.1	Kallioperän luontaisesta arseenista aiheutuvat riskit kalliorakennushankkeessa	132
10.2	Arseeniriskin hallinta Tampereen rantatunneli -hankkeen toteutusvaiheen aikana	132
10.3	Arseenin esiintymiseen vaikuttavat geologiset piirteet hankealueella ..	133
10.4	Arseeniriskin hallintaan soveltuvat näytteenotto- ja analyysimenetelmät.....	134
	Lähdeluettelo	135
	Liite 1. Arseenin ph-eH –kuvaajia.....	148
	Liite 2. Pirkanmaan kallioperän kehitysvaiheet	149
	Liite 3. Arseenin esiintyminen Pirkanmaalla	151
	Liite 4. SSTP-laskennassa käytetyt pitoisuustiedot	153
	Liite 5. Referenssinäytteiden analyysitulokset XRF-laitteella	156
	Liite 6. Kivilajikohtaisia taustapitoisuuksia Pirkanmaalla.....	157
	Liite 7. Keskimääräiset alkuainepitoisuudet kenttämittarilla määritettynä.....	160
	Liite 8. Analyysimenetelmien vertailutulokset.....	162
	Liite 9. Pidemmän mittausajan vaikutus toistettavuuteen.....	164
	Liite 10. Kenttämittari- ja AR+ICP-MS-menetelmien vertailu lineaarisella regressiolla	165
	Liite 11. Esimerkki XRF-menetelmän validointilaskelmista.....	169

LYHENTEET JA MERKINNÄT

Lyhenteet

AAS	Atomiabsorptiospektrometria, engl. Atomic Absorption Spectrometry
AMD	Kaivosten happamat valumavedet, engl. Acid Mine Drainage
AR	Kuningasvesiuutto, lat. aqua regia
ASROCKS	EU:n Life+ -ohjelman rahoittama hanke, jossa selvitettiin arseenin aiheuttamia riskejä rakentamisessa ja kiviainestuotannossa Pirkanmaalla sekä kehitettiin ohjeistusta alan toimijoille. engl. Guidelines for Sustainable Exploitation of Aggregate Resources in Areas with Elevated Arsenic Concentrations
CFGC	Keski-Suomen granitoidikompleksi, engl. Central Finland Granitoid Complex
EAP	Kokeellinen analyysitarkkuus, engl. Experimental Analytical Precision
ED-XRF	Energiadiispersiivinen röntgenfluoresenssi, engl. Energy Dispersive X-Ray Fluorescence.
ELY-keskus	Elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskus
E-MORB	Rikastunut valtameren keskiselänteen basaltti, engl. Enriched Mid-Ocean Ridge Basalt
FP	Fundamental Parameter -menetelmä,
FP-XRF	Kannettava XRF-kenttämittari, engl. Field-Portable X-Ray Fluorescence
GTK	Geologian tutkimuskeskus
HDPE	Suuritiheysinen polyeteeni, engl. High Density Polyethylene
ICP-AES	Induktiivisesti kytketty plasma-atomiemisiospektrometria, engl. Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry
ICP-MS	Induktiivisesti kytketty plasmamassaspektrometria, engl. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
IUPAC	Kansainvälinen teoreettisen ja sovelletun kemian liitto, engl. The International Union of Pure and Applied Chemistry

KAS	Kehitysvaiheen allianssisopimus
L/S	Liukoisuuskokeissa käytettävä liuos-kiintoaines- suhde, engl. Liquid to Solid ratio)
LDM	Määrittäysraja, engl. Limit of Determination
LDPE	Matalatiheyksinen polyeteeni, engl. Low Density Polyethylene
LLD	Toteamisraja, engl. Lower Limit of Detection
LOD	Toteamisraja, engl. Limit of Detection
LOQ	Kvantitointiraja, engl. Limit of Quantification
MORB	Valtamerten keskiselänteiden basaltti, engl. Mid- Ocean Ridge Basalt
NIST	Yhdysvaltain kansallinen standardivirasto, engl. National Institute of Standards and Technology
N-MORB	Köyhtynyt valtameren keskiselänteen basaltti, engl. Normal Mid-Ocean Ridge Basalt
OIB	Valtamerten saarien basaltit, engl. Ocean Island Basalts
PB	Pirkanmaan migmatiittivyöhyke, engl. Pirkanmaa migmatite Belt
RAMAS	EU:n Life environment -ohjelman rahoittama hanke, jossa selvitettiin arseenin aiheuttamia ris- kejä Pirkanmaalla, engl. Risk Assessment and Risk Management Procedure for Arsenic in the Tampere Region
SSTP	Suurin suositeltu taustapitoisuus, kallio- tai maa- perän viitearvoksi tilastollisesti määritetty pitoi- suus, joka kuvaa suurinta alueella normaalisti esiintyvää pitoisuutta
TAS	Toteutusvaiheen allianssisopimus
TAP	Teoreettinen analyysitarkkuus, engl. Theoretical Analytical Precision
TB	Tampereen liuskevyöhyke, engl. Tampere schist Belt
WPB	Laattojen sisäinen basaltti, engl. Within Plate Bas- alt
WD-XRF	Aallonpituusdispersiivinen röntgenfluoresenssi, engl. Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence
WHO	Maailman terveysjärjestö, engl. World Health Or- ganization
XRF	Röntgenfluoresenssi, engl. X-Ray Fluorescence.
YVA	Ympäristövaikutusten arviointimenettely

Merkinnot (roomalaiset kirjaimet)

\bar{C}	Otoksen pitoisuuskeskiarvo määrittämissä määritettävissä
C	Röntgenfluoresenssispektrometrin kalibrointialgoritmin käyttämä analyyttipitoisuus
c	Valonnopeus
C_0	Nollanäytteestä mitatun pitoisuuden keskiarvo
C_i	Analyytin i konsentraatio näytteessä
$C_{i,r}$	Analyytin i konsentraatio referenssinäytteessä käytettäessä Compton-korjausta
$C_{i,u}$	Analyytin i konsentraatio näytteessä käytettäessä Compton-korjausta
C_m	Rinnakkaisnäytteen m analyyttipitoisuus määrittämissä määritettävissä
C_s	Sisäisen standardin konsentraatio näytteessä
d	Röntgensäteilyn lävistämän ainekerroksen paksuus
D	Yksi röntgenfluoresenssispektrometrin kalibrointialgoritmin käyttämistä korjaustermeistä
E	Primäärisäteilyn röntgenfotonin energia
E'	Compton-sironneen fotonin energia
E_1	Yksi röntgenfluoresenssispektrometrin kalibrointialgoritmin käyttämistä korjaustermeistä
E_{auger}	Emittoituvan Auger-elektronin kineettinen energia
$E_{\text{fotoelektroni}}$	Valosähköisessä ilmiössä irtoavan elektronin kineettinen energia
E_{global}	Globaali epävarmuus, keskimääräinen poikkeama suhteessa varmennettuun pitoisuuteen
E_{karak}	Emittoituvan karakteristisen fotonin energia
$E_{\text{laitteisto}}$	Laitteistosta aiheutuva satunnaisvirhe
$E_{\text{näyte}}$	Näytteen valmistelusta aiheutuva virhe
E_{testi2}	Yhden näytteen rinnakkaismittausten avulla määritettävä virheparametri, joka vastaa laitteistosta ja laskennasta aiheutuvien virheiden summaa
E_{total}	Kokonaisepävarmuus
F	Yksi röntgenfluoresenssispektrometrin kalibrointialgoritmin käyttämistä korjaustermeistä
G	Compton-korjauksessa käytettävä laitteiston geometrinen tekijä
h	Planckin vakio
\bar{I}	Analyyttiviivan intensiteettien keskiarvo kokeellista analyysitarkkuutta määritettäessä

I	Röntgensäteilyn havaittu intensiteetti
I_0	Primäärin röntgensäteilyn intensiteetti
I_b	Taustasäteilyn intensiteetti
$I_{c,r}$	Compton-sironneen säteilyn intensiteetti referenssinäytteestä käytettäessä Compton-korjausta
$I_{c,u}$	Compton-sironneen säteilyn intensiteetti näytteestä käytettäessä Compton-korjausta
I_i	Alkuaineen i karakteristisen fluoresenssiviivan mitattu intensiteetti
$I_{i,r}$	Alkuaineen i karakteristisen fluoresenssiviivan intensiteetti referenssinäytteestä käytettäessä Compton-korjausta
$I_{i,u}$	Alkuaineen i karakteristisen fluoresenssiviivan mitattu intensiteetti käytettäessä Compton-korjausta
I_m	Analyytin intensiteetti m:nnessä mittauksessa kokeellista analyysitarkkuutta määritettäessä
I_p	Analyytin fluoresenssiviivan intensiteetti laitteen suorituskykyparametreja määritettäessä
I_s	Sisäisen standardin fluoresenssiviivan nettointensiteetti
K'_i	Röntgenfluoresenssispektrometrin kalibroinnissa muodostetun regressiosuoran kulmakertoimen K_i ja matriisivaikutusten korjauskertoimen M_{is} tulo
K_i	Alkuaineelle i röntgenfluoresenssispektrometrin kalibroinnissa määritetty lineaarisen regression kulmakerroin
K_s	Lisätyn standardin regressiosuoran kulmakerroin
L	Röntgenfluoresenssispektrometrin kalibrointialgoritmin käyttämä päällekkäisten analyyttiviivojen korjauskerroin eli dekonvoluutiokerroin
M	Röntgenfluoresenssispektrometrin kalibrointialgoritmin käyttämä matriisikorjauskerroin
m_e	Elektronin lepomassa
m_i	Lineaarisen regressiosuoran kulmakerroin laitteen suorituskykyä määritettäessä, laitteiston herkkyys alkuaineelle i
M_{is}	Matriisivaikutusten korjauskerroin analyytillä i matriisissa s
M_s	Lisätyn standardin s matriisivaikutusten korjauskerroin

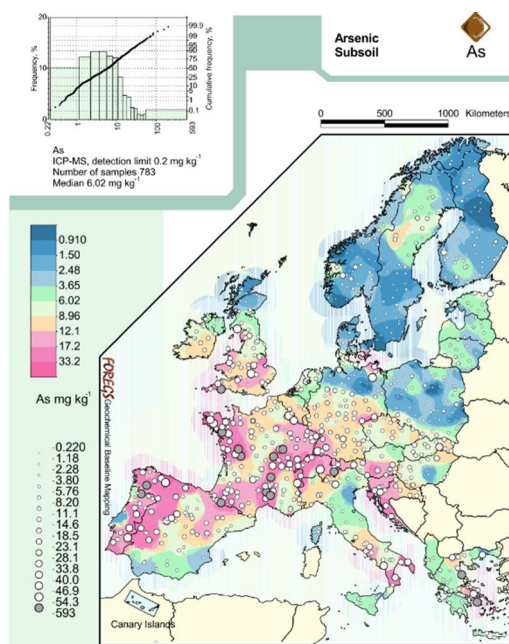
N	Influenssikertoimia määritettäessä analysoitavien analyyttien määrä
n	Kalibrointi- tai laatuparametrejä määritettäessä käytettävän otoksen koko
Q_{25}	Taustapitoisuuksien määrittämisessä käytettävän pitoisuusjoukon ensimmäinen kvartiili
Q_{75}	Taustapitoisuuksien määrittämisessä käytettävän pitoisuusjoukon kolmas kvartiili
R	Röntgenfluoresenssispektrometrin kalibrointialgoritmin käyttämä analyyttiviivan nettointensiteetti
Rh_c	Rodiumin Compton-sironneen fluoresenssiviivan intensiteetti
s	Otoksen keskihajonta määritettäessä kenttämittarin toteamisrajaa standardin (SFS-EN 16174 2012) mukaisesti
s_0	Nollanäytteestä mitattujen pitoisuuksien keskihajonta
s_n	Otoksen n keskihajonta
T	Mittauksen kokonaisaika
T_b	Taustan mittausaika
w_i	Alkuaineen i massaosuus matriisista
v_{test1}	Rinnakkaisnäytteiden analyyseistä määritetty otoksen variaatiokerroin
v_{test2}	Yhden näytteen rinnakkaismittauksista määritettävä otoksen variaatiokerroin
v_r	Toistettavuuden variaatiokerroin
X_{ij}	Matriisialkuaineen j matriisivaikutuksia analyytin i mittaamiseen kuvaava influenssikerroin
<i>Merkinnät (kreikkalaiset kirjaimet)</i>	
μ	Aineen massavaimennuskerroin
μ_i	Alkuaineen i massavaimennuskerroin
μ_L	Aineen matkavaimennuskerroin
μ_s	Massavaimennuskerroin käytettäessä sisäistä standardia s
$\epsilon_{\text{laskenta}}$	Laskennasta aiheutuva virhe
ΔC_i	Laimennusmenetelmässä lisätyn analyytin i konsentraatio
ΔI_i	Laimennusmenetelmässä lisätyn analyytin i intensiteetin muutos
Δj	Elektronin kokonaiskulmaliikemäärän kvanttiluvun muutos

Δl	Sivukvanttiluvun muutos
$\Delta \lambda$	Compton-sironneen fotonin energian muutos suhteessa primäärifotoniin
λ_0	Primäärifotonin aallonpituus
λ_s	Compton-sironneen fotonin aallonpituus
λ_i	Analyytin fluoresenssifotonin aallonpituus
ρ	Tiheys
$\sigma_{C,i}$	Alkuaineen i Comptonin sironnasta aiheutuva massavaimennuskertoimen komponentti
σ_i	Alkuaineen i sirontailmiöistä aiheutuva massavaimennuskertoimen komponentti
σ_r	Toistettavuuden keskihajonta
$\sigma_{R,i}$	Alkuaineen i Rayleigh-sironnasta aiheutuva massavaimennuskertoimen komponentti
τ_i	Alkuaineen i valosähköisestä ilmiöstä aiheutuva massavaimennuskertoimen komponentti
$\tau_{i,j}$	Alkuaineen i orbitaalin j aiheuttama komponentti massavaimennuskertoimeen
ϕ	Elektronin sitoutumisenergia
ϕ_K	Elektronin sitoutumisenergia K-energiatasolla
ϕ_L	Elektronin sitoutumisenergia L-energiatasolla
ϕ_M	Elektronin sitoutumisenergia M-energiatasolla
ψ	Sironneen fotonin sirontakulma
ω_K	Röntgenfluoresenssin fluoresenssituotto
Yksiköt	
m^3ktr	Kiintoteoreettinen kuutiometri. Louhittavan kalliomassan tilavuuden yksikkö, jossa ei oteta kiviaineksen löyhtymistä huomioon
Ga	Miljardi vuotta
$\text{cm}^2 \text{ g}^{-1}$	Neliösenttimetriä grammaa kohti, massavaimennuskertoimen yksikkö
kV	Kilovoltti, Röntgenputken kiihdytysjännitteen yksikkö
keV	Kiloelektronivoltti, Elektronin sitoutumisenergian ja fluoresenssifotonien energian yksikkö
mg kg ⁻¹	Milligrammaa kilogrammassa kuiva-ainetta, alkuainepitoisuuden yksikkö kiinteissä aineissa
$\mu\text{g l}^{-1}$	Mikrogrammaa litrassa, alkuainepitoisuuden yksikkö nesteessä

1 JOHDANTO

1.1 Taustaa

Arseenia esiintyy muuhun Suomeen verrattuna kohonneina luontaisina pitoisuuksina Pirkanmaan kallioperässä. Ensimmäisen kerran alueen kohonneet arseenipitoisuudet havaittiin Suomen moreenigeokemiallisessa kartoituksessa, joka valmistui 1990-luvun alussa (Koljonen et al. 1992). Koska muuttumattoman pohjamoreenin hienoaaines edustaa yleensä hyvin paikallista kallioperän geokemiaa (Lehtinen et al. 2014, s. 14), arseenin lähteeksi voitiin päätellä kallioperä. Kuvasta 1.1 voidaan kuitenkin havaita, että pitoisuuksien ollessa Pirkanmaalla koholla on Euroopassa kuitenkin alueita, joissa taustapitoisuudet ovat vieläkin suurempia (Hallanaro & Loukola-Ruskeeniemi 2014, s. 33).



Kuva 1.1. Arseenin kokonaispitoisuus 50 – 200 cm syvyydellä maaperässä Euroopassa. (De Vos et al. 2005)

Moreenigeokemiallisen kartoituksen kanssa samoihin aikoihin tiedeyhteisössä herättiin arseenipitoisen juomaveden aiheuttamiin terveyshaittoihin Kaukoidän köyhillä alueilla, esimerkiksi Bangladeshissa. Arseenipitoinen juomavesi oli peräisin syväkaivoista, joiden mittavaa rakentamista mm. Unicef oli ollut rahoittamassa. Kaivojen tarkoituksena oli tarjota turvallista juomavettä alueen asukkaille pilaantuneiden pintavesilähteiden sijaan,

mutta porakaivojen vedet sisälsivätkin luontaista arseenia, joka oli peräisin alueen sedimenteistä. (Hallanaro & Loukola-Ruskeeniemi 2014, s. 7-34)

Suomessakin ryhdyttiin selvittämään arseenin aiheuttamia riskejä Pirkanmaalla. Ensimmäisenä selvitettiin arseenipitoisen pohjaveden esiintymistä ja riskejä. Paikoin löytyikin erityisesti kallioporakaivoja, joiden arseenipitoisuus ylitti Maailman terveysjärjestön (WHO, engl. World Health Organization) suosituksen juomaveden maksimiarseenipitoisuudesta $10 \mu\text{g l}^{-1}$. Sittemmin arseenin aiheuttamia riskejä tutkittiin vielä tarkemmin EU:n Life Environment -ohjelman rahoittamassa RAMAS-hankkeessa (engl. Risk Assessment and Risk Management Procedure for Arsenic in the Tampere Region), jossa selvitettiin luontaisten arseenilähteiden lisäksi myös ihmistoiminnasta aiheutuvia riskejä. Hankkeen selvitysten perusteella arvioitiin myös, että maamassojen siirtelyn ja kallion louhinnan seurauksena niiden luonnollinen arseeni voi mobilisoitua ja päätyä ympäristöön (Backman et al. 2007, s. 22).

Erityisesti rakentamisen ja kiviainestuotannon aiheuttamaa arseeniriskiä selvitettiin myöhemmin EU:n Life+ -ohjelman rahoittamassa ASROCKS-hankkeessa (engl. Guidelines for Sustainable Exploitation of Aggregate Resources in Areas with Elevated Arsenic Concentrations), jonka tulosten perusteella julkaistiin myös ohjeistusta arseeniriskinhallintaan rakennusalan ja viranomaisien käyttöön (Lehtinen et al. 2014). Tutkimuksissa oli keskitytty arseeniriskinhallintaan erityisesti kiviainestuotannon ja maanrakentamisen kohteissa.

1.2 Arseeniriskin hallinta kalliorakennushankkeissa

Kalliorakentaminen on viime vuosina lisääntynyt Tampereen alueella huomattavasti. Viimeisimmissä hankkeissa myös kallioperän luontaisen arseenin aiheuttama riski on otettu huomioon, mutta suunnitteluvaiheen selvityksiin ja näytteenottoon ei ole ollut yksiselitteistä ohjeistusta. ASROCKS-hankkeen ohjeistuksen myötä on saatu myös ohjeistusta arseeniselvitysten laadintaan ja näytteenottoon. Koska ohjeistus on kuitenkin tuotettu lähinnä kiviainestuotantoa ja tavanomaisia rakennuskohteita ajatellen, on menetelmien soveltuvuutta kalliorakennushankkeisiin vielä tutkittava.

Itsessään kalliorakennushankkeet mahdollistavat tiedon hankinnan alueellisesta geologiasta ja myös arseenin esiintymisestä. Erityisesti suuriin kalliorakennushankkeisiin liittyy laajamittaista suunnitteluvaiheen näytteenottoa kalliomekaanisten ominaisuuksien selvittämiseksi, jolloin myös kallioperän arseenipitoisuuksien tutkiminen on mahdollista. Kalliorakennushankkeiden rakennusvaiheessa louhitaan yleensä suuria määriä kalliota, jolloin myös louhinnan aikana voidaan tutkia irtilouhitun kallion arseenipitoisuutta. Yleisimmin louheen arseenipitoisuus määrää louheen ympäristökelpoisuuden ja siten tulevat käyttökohteet.

Tämän työn tavoitteeksi muodostui ASROCKS-hankkeen ohjeistuksen sovittaminen kalliorakennushankkeen louhinnanaikaiseen arseeniriskinhallintaan. Työssä sivutaan myös lyhyesti tämän työn kohdehankkeen suunnitteluvaiheessa tehtyjä arseeniselvityksiä ja arseeniriskinhallintaa, joiden perusteella hankealueelta louhittava louhe on arvioitu ympäristökelpoiseksi. Louhinnanaikaisella arseeniriskinhallinnalla varmistetaan, että louheen arseenipitoisuus ei ylitä ohjearvoja ja arvioidaan suunnitteluvaiheen selvitysten onnistumista. Lisäksi työn käytännön osuus tutkii arseeniriskin hallintaan soveltuvia analyyttisiä menetelmiä.

1.3 Tutkimuksen vaiheet

Tutkimuksen ensimmäisessä vaiheessa selvitetään riskinarvioinnin ja -hallinnan perusteita sekä tutustutaan kohdehankkeeseen. Ensimmäisessä vaiheessa tutustutaan myös kohdehankkeen suunnitteluvaiheessa tehtyyn arseeniriskinarviointiin ja arseeniselvityksiin. Ensimmäisen vaiheen perusteella tutkimusmenetelmiä ja tavoitteita tarkennetaan.

Työn toisessa vaiheessa tutustutaan arseenin geokemiaan yleisellä tasolla ja selvitetään arseeniriskinhallintaan soveltuvia analyyttisiä menetelmiä kirjallisuuskatsauksen avulla. Arseenin geokemian tunteminen on hyödyksi tutkimuksen käytännön osuutta suunniteltaessa, jolloin voidaan jo suunnitteluvaiheessa kohdentaa tutkimuksia todennäköisiin riskikohteisiin. Analyyttisten menetelmien vertailussa tutustutaan menetelmiin, jotka potentiaalisesti sopivat kalliorakennushankkeen toteutusvaiheen aikaiseen arseeniriskinhallintaan. Tarkastelussa pyritään tutkimaan erityisesti niitä menetelmiä, joita ASROCKS-hankkeen ohjeistus suosittelee. Tarkastelun perusteella valitaan kokeelliseen osuuteen soveltuvat menetelmät. Tutkimuksen päämenetelmäksi valittuun analyyttisen menetelmän teoriaan perehdytään perusteellisemmin kirjallisuuden avulla. Valittujen menetelmien pohjalta laaditaan näytteenotto- ja analyysisuunnitelma, jonka pohjalta tutkimuksen käytännön osuus toteutetaan.

Kolmannessa vaiheessa toteutettu näytteenotto ja analyysit raportoidaan. Tuloksia tarkastellaan tilastollisesti ja niistä lasketaan tarkoitukseen soveltuvia tunnuslukuja. Tuloksia verrataan tutkittuun tietoon Pirkanmaan kallioperästä sekä paikallisiin ohjearvoihin. Koska arseeniriskinhallintaa ei useimmitenkaan tehdä laskennallisesti eli riskilukuja laskemalla, tässäkin tutkimuksessa pitäydytään vertailemaan saatuja analyysituloksia ohjearvoihin. Tulosten perusteella arvioidaan kohdehankkeessa muodostuvaa arseeniriskiä sekä tutkittujen näytteenotto- ja analyysimenetelmien soveltuvuutta kalliorakennushankkeeseen. Menetelmien soveltuvuutta verrataan myös ASROCK-hankkeen tuloksiin sekä muuhun tutkimustietoon, joissa on hyödynnetty vastaavia analyyttisiä menetelmiä.

2 TAMPEREEN RANTATUNNELI -HANKE SEKÄ ARSEENIRISKIN ARVIOINTI JA HALLINTA HANKKEEN ERI VAIHEISSA

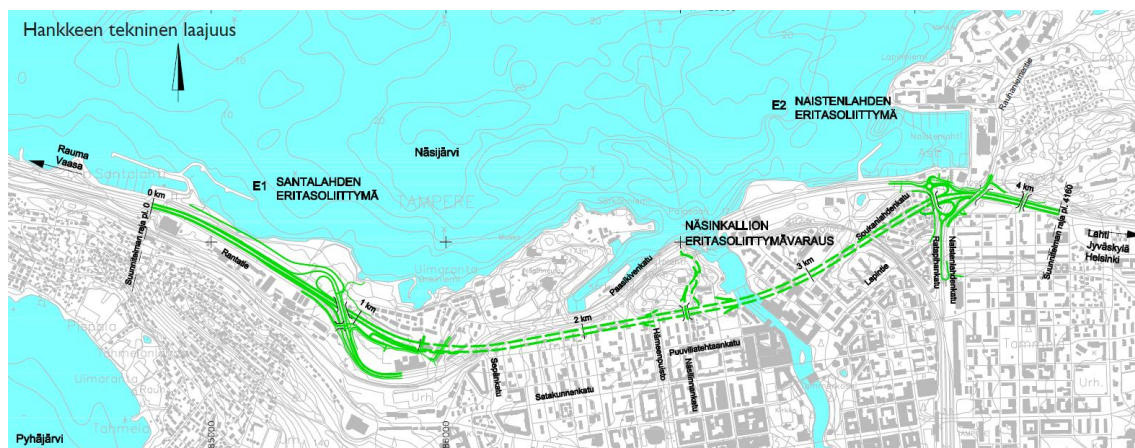
2.1 Tampereen Rantatunneli -hanke

Tampereen Rantatunneli -hanke on osa suurempaa Valtatie 12:n (VT 12) kehittämistävoitetta, jonka erilaisia ratkaisuvaihtoehtoja on tutkittu jo 1980-luvulta lähtien. VT 12 kulkee Tampereen keskustan pohjoispuolella rajautuen pohjoisessa Näsijärveen ja etelässä kaupunkikeskustaan ja Pispalanharjuun. Tieosuus on pääkaupunkiseudun ulkopuolisen alueen vilkkain maantie. Vilkasliikenteisyyden lisäksi se on häiriö- ja onnettomuusaltis sekä muodostaa merkittävän estevaikutuksen Näsijärven ranta-alueelle. Väylä hankaloittaa myös alueen maankäytön tehostamista. VT 12:n kehittämisessä on laadittu useita selvityksiä ja suunnitelmia, joihin myös tunnelivaihtoehto tuli mukaan 1990-luvulla. (Tampereen kaupunki 2010a, s. 3-9)

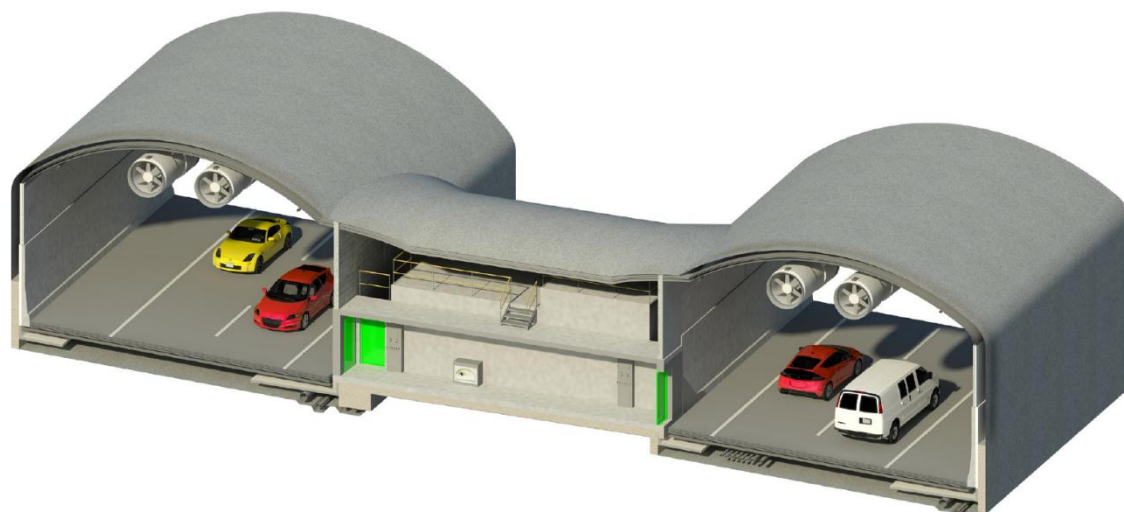
Esisuunnitelma VT 12:n sijoittamisesta toteutuneen kaltaiseen pitkään tunneliin on laadittu vuonna 2004, jonka jälkeen samalle tunnelivaihtoehdolle alettiin laatia tiesuunnitelmaa vuonna 2008. Suunnitelman laadinta keskeytyi vuonna 2009 Hämeenlinnan hallinto-oikeuden päätökseen ympäristövaikutusten arviointimenettelyn (YVA) soveltamisesta hankkeeseen, koska hankkeen sijainti ja laajuus huomioiden sen katsottiin todennäköisesti aiheuttavan merkittäviä haitallisia ympäristövaikutuksia (Tampereen kaupunki 2010b s. 13). YVA-menettelyssä laadittu YVA-selostus on valmistunut vuonna 2010, jonka jälkeen myös YVA-menettely on päättynyt samana vuonna. YVA-menettelyn jälkeen aloitettiin hankkeen yleissuunnitelman laadinta, joka valmistui vuonna 2010. (Tampereen kaupunki 2010a s. 9)

Vuosina 2010 – 2011 hankealueen asemakaava laadittiin uudelleen ja hyväksyttiin pitkän tunnelivaihtoehdon mukaiseksi (Tampereen kaupunki 2011). Vuonna 2012 Tampereen kaupunki ja Liikennevirasto sopivat hankkeen toteuttamisesta nk. allianssimallilla, jossa hankkeen osapuolet vastaavat yhdessä hankkeen riskeistä ja hyödyistä muodostamalla yhteenliittymän eli allianssin (Tampereen kaupunki 2012). Hankeen toteutus allianssimallilla jaettiin kahteen päävaiheeseen: kehitysvaiheeseen (KAS, kehitysvaiheen allianssisopimus) sekä toteutusvaiheeseen (TAS, toteutusvaiheen allianssisopimus). Kehitysvaiheen tavoitteena on laatia hankesuunnitelma, jossa kuvataan yksityiskohtaisesti hankkeen kustannukset sekä miten hanke suunnitellaan, rakennetaan, otetaan käyttöön ja luovutetaan (Liikennevirasto 2012, s. 5). Kehitysvaihe valmistui vuonna 2013, jonka jälkeen allianssin toteutusvaihe käynnistyi saman vuoden lopussa.

Tunnelin lopulliseksi toteutustavaksi valikoitui kuvissa 2.1 ja 2.2 esitetty ratkaisu, jossa VT 12 viedään kaksoistunneliin, jonka kokonaispituus on 2327 m. Rakennettavasta tunnelista 2230 m toteutetaan kalliotunnelina ja loput betonitunnelina. Kaksoistunneli koostuu ajosuuntien mukaisista erillisistä ajoneuvotunneleista, joiden etäisyys on 11 – 12 m. Ajoneuvotunnelien välillä on 150 m välein yhdyskäytäviä, jotka toimivat palo- ja savuosastoituina uloskäytävinä ajoneuvotunnelista toiseen. (Rantatunnelin allianssi 2013, s. 10)



Kuva 2.1. Tampereen rantatunneli -hankkeen kokonaislaajuus yleiskarttakuvassa. Hankkeen tunneliosuus on merkitty karttaan vihreällä katkoviivalla. (Rantatunnelin allianssi 2013, s. 5)



Kuva 2.1. Kaksoistunnelin kolmiulotteinen poikkileikkaus yhdyskäytävän kohdalla. (Rantatunnelin allianssi 2013, s. 11)

Hankkeessa louhittava kokonaiskalliomassa on tilavuudeltaan 755 000 m³ ktr (kiintoteoreettista kuutiometriä) sisältäen sekä avo- että tunnelilouhinnan. Louhittavat kalliomassat

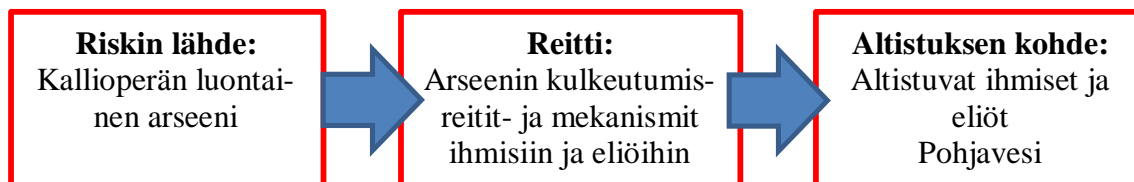
käytetään pääosin Santalahden ja Naistenlahden vesistöäyttyihin sekä hankkeen rakenteissa erilaisina louheina ja murskeina. Yhteensä hankkeen sisäisesti käytetään 493 333 m³ ktr louhetta ja loput sijoitetaan ylijäämälouheena Tampereen kaupungin osoittamiin kohteisiin. (Rantatunnelin allianssi 2013, s. 33)

2.2 Riskin arvioinnin ja hallinnan peruskäsitteitä

Tässä tutkimuksessa sovelletaan RAMAS- ja ASROCKS -hankkeiden ohjeistuksen riskinarviointi- ja hallintamenetelmiä sekä käytetään hankkeiden ohjeistuksen mukaisia termejä kuvaamaan riskinarviointiin- ja hallintaan liittyviä vaiheita ja muuttujia.

2.2.1 Riski

Tieteellisessä kirjallisuudessa riskin käsitteellä tarkoitetaan useimmiten jotakin ei-toivottua tapahtumaa eli haittaa tai varaa sekä kyseisen tapahtuman todennäköisyyttä. Puhekielestä poiketen riskin käsitteeseen sisältyy aina olennaisesti mainittu todennäköisyyskomponentti. Arseeniriskinhallinnassa tarkasteltavat riskit rajoittuvat useimmiten ympäristöön ja terveyteen, eikä esimerkiksi taloudellisia tai sosiaalisia riskejä tarkastella. Riskin syntymisen edellytyksenä on kolme päätekijää, jotka on esitetty kuvassa 2.3. (Sorvari et al. 2007, s. 65)



Kuva 2.3. Ympäristön luontaisesta arseenista aiheutuvan riskin muodostuminen. (muokattu lähteestä: Sorvari et al. 2007, s. 66)

Riskin syntymisen ensimmäisenä edellytyksenä on, että ympäristössä on jokin tekijä eli riskin lähde, joka voi aiheuttaa vaaraa tai haitallisia vaikutuksia. Arseeniriskin lähteenä kalliorakennushankkeessa on kallioperän luontainen arseeni. Toinen riskin syntymisen edellytys on leviämis-, altistus- tai kulkeutumisreitti, jonka välityksellä kolmas riskin syntyedellytys eli altistuksen kohde voi altistua haittavaikutuksille. Arseenin tapauksessa altistuksen kohteena voivat olla ihmiset, eliöt tai luonnonvarat, kuten pohjavesi. Mikäli jokin riskin syntyedellytyksistä puuttuu, ei riskiä pääse syntymään. (Sorvari et al. 2007, s. 66; Lehtinen et al. 2014, s. 51)

2.2.2 Riskinarviointi

Riskinarvioinnissa tunnistetaan, määritetään ja kuvataan riskejä. Riskinarviointiprosessi voi olla joko kvantitatiivinen eli laskennallinen tai kvalitatiivinen eli kuvaileva. Riskinarviointi koostuu yleensä kolmesta päävaiheesta:

1. Haittojen ja riskien tunnistaminen
2. Haittojen ja riskien määrittäminen
3. Haittojen ja riskien luonnehtiminen

Kalliorakennushankkeen arseeniriskinarvioinnissa riskin lähteeksi tunnistetaan kalliope-
rässä ja kalliopohjavedessä luontaisesti esiintyvä arseeni. Kalliorakennushankkeessa kal-
liota louhitaan ja syntynyt louhe kuljetetaan muualle, jolloin kiviaines altistuu sadeveden
ja ilmakehän rapauttavalle vaikutukselle. Näissä olosuhteissa kiviainekseen sitoutunut ar-
seeni voi vapautua ja kulkeutua ympäristöön (Lehtinen et al. 2014, s. 24). Rakennettava
kalliotila on useimmiten rakoilleessa kalliooperässä ja siten myös kalliooperän pohjaveden
esiintyminen on mahdollista. Kalliotilaan päätyvä kalliopohjavesi pumpataan useimmiten
esimerkiksi hulevesiviemäriin, jonka kautta pohjaveden mahdollisesti sisältämä arseeni
voi päätyä myös ympäristöön. Rakennusvaiheessa myös kallion louhimisesta aiheutuva
pöly voi sisältää arseenia, jolloin esimerkiksi hankkeessa työskentelevät voivat altistua
suositeltua suuremmille hengitysilman arseenipitoisuuksille (Lehtinen et al. 2014, s. 24).
Tavallisesti tiedot riskin lähteestä ja altistusreitistä kootaan riskinarvion käsitteelliseen
malliin, joka tyypillisesti esitetään graafisesti.

Riskien määrittäsvaiheessa lasketaan riskilukuja vertaamalla eri altistusreittejä tapahtuvaa
altistusta suositeltuihin altistuksen ohjearvoihin. Toinen mahdollinen lähestymistapa on
vertailla mitattuja suureita, esimerkiksi pitoisuustietoja, ennalta määritettyihin ohjearvo-
ihin, mutta ohjearvojen soveltuvuus kohteelle on varmistettava aina tapauskohtaisesti. Ar-
seenin tapauksessa ei yleensä lasketa riskilukuja, vaan ympäristöstä kerättyjen näytteiden
pitoisuustietoa vertaillaan ohjearvoihin. Mikäli ohjearvot ylittyvät, voidaan tarvittaessa
tehdä yksityiskohtaisempaa kvantitatiivista riskinarviota. (Ympäristöhallinnon ohjeita 6 |
2014 , s. 39)

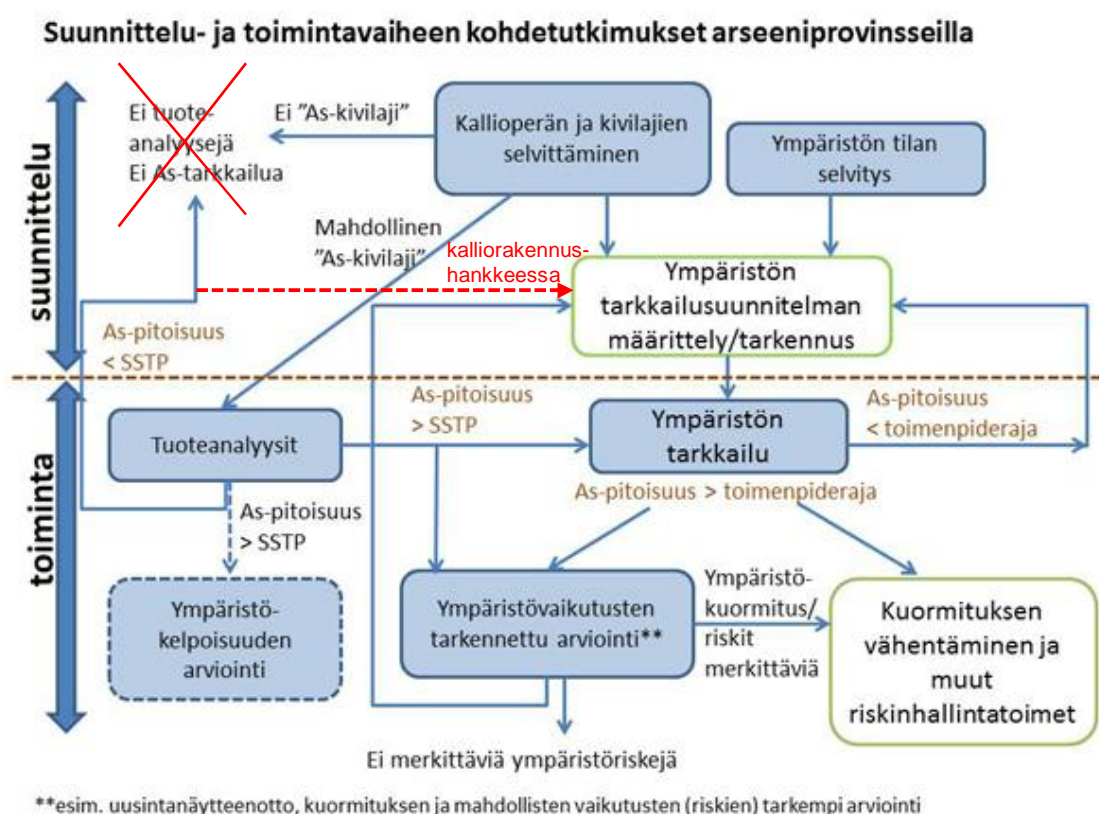
2.2.3 Riskinhallinta

Riskinhallinnalla tarkoitetaan kaikkia niitä toimenpiteitä, joilla riskien muodostumista ra-
joitetaan tai riskejä poistetaan kokonaan. Arseenipitoisen kalliooperän louhinnasta aiheu-
tuvia riskejä voidaan hallita erilaisin menetelmin. Arseenipitoisen louhe voidaan sijoittaa
alueelle, jossa se ei aiheuta riskiä eikä siitä myöskään valmisteta murskeita tai muita ki-
viainestuotteita. Mikäli rakennettavaan kalliotilaan päätyvä kalliopohjavesi on arseenipi-
toista, voidaan poispumpattavan veden puhdistamista harkita. Rakennusvaiheessa synty-
vän pölyn aiheuttamaa arseeniriskiä voidaan hallita kontrolloimalla syntyvän pölyn mää-
rää sekä käyttämällä tarvittavia suojaimia hankkeessa työskenneltäessä. (Lehtinen et al.
2014, s. 23-25)

Mikäli suunnitteluvaiheen tutkimusten perusteella kalliooperän todetaan sisältävän vain
vähän arseenia, voidaan riskinhallintakeinona varmistaa louhinnanaikaisella tarkkailuoh-

jemalla, että suunnitteluvaiheen selvityksissä määritetyistä keskimääräisistä arseenipitoisuuksista poikkeavat kohteet tunnistetaan. Esimerkiksi tunnelihankkeet voivat olla laajoja ja sisältää huomattavan määrän erilaisia geologisia ympäristöjä. Näin ollen tulee varmistaa, että esimerkiksi louhittavan kivilajin vaihtuminen ei vaikuta louheen arseenipitoisuuteen. (Lehtinen et al. 2014, s. 35-39)

ASROCKS-hankkeessa on laadittu ohjeistus sekä suunnittelu- että toteutusvaiheen kohdetutkimuksille sellaisilla kalliokiviainesten ottoalueilla, joiden tiedetään sijaitsevan nk. arseeniprovinssilla eli alueilla, joilla kallioperän luontainen arseenipitoisuus on muuhun Suomeen verrattuna suurempi. Kuvassa 2.4. esitettyä ohjelmaa voidaan soveltaa myös kalliorakennusympäristöön.



Kuva 2.4. Arseeniriskinhallinnassa toteutettavat kohdetutkimukset sekä tarkkailuohjelma toimittaessa arseeniprovinssien alueella. Alkuperäiseen kaavioon tehdyt muutokset on merkitty punaisella. (muokattu lähteestä: Lehtinen et al. 2014, s. 34)

Mikäli kalliorakennushanke sijaitsee tunnetulla arseeniprovinssilla, tulee kallioperän luontainen arseeni ottaa huolellisesti huomioon jo hankkeen suunnitteluvaiheessa. Aluksi selvitetään hankealueen geologisten olosuhteiden perusteella arseenin esiintymistä. Esimerkiksi hankealueen kallioperän pääkivilajit selvittämällä voidaan päätellä, onko arseenin esiintyminen suurempina pitoisuuksina mahdollista. Hankealueella esiintyviä kivilajeja voidaan tutkia esimerkiksi kallioperäkartan avulla. (Lehtinen et al. 2014, s. 32-33).

Ensimmäisenä voidaan tarkistaa, ovatko hankealueen kivilajit määritetty pysyviksi, jolloin niiden voidaan yleensä olettaa sisältävän vain vähän sulfidimineraaleja sekä haitallisia alkuaineita, kuten esimerkiksi arseenia, kromia, nikkeliä tai lyijyä (Luodes et al. 2011, s. 8-10). Tietoa suomalaisten kivilajien pysyvyydestä löytyy oppaasta ”Kaivannaisjätteen luokittelu pysyväksi – louhinnassa muodostuvat sivukivet” (Luodes et al. 2011). Oppaan perusteella esimerkiksi vulkaanisperäisiä kivilajeja, emäksisiä syväkiviä sekä kiilleliuskeita ja -gneissejä ei aina voida luokitella pysyviksi (Luodes et al. 2011, s. 11; Lehtinen et al. 2014, s. 33).

Suunnitteluvaiheen alkuselvityksissä kannattaa käyttää hyödyksi myös Geologian tutkimuskeskuksen (GTK) taustapitoisuusrekisteriä (GTK:n taustapitoisuusrekisteri 2014) ja litokemian tietokantaa (Kalliogeokemia 2013), joiden avulla voidaan selvittää hankealueen tyypilliset kallioperän taustapitoisuudet. Kallioperän arseenipitoisuudesta voidaan saada viitteitä myös alueen tutkituista porakaivovesistä. (Lehtinen et al. 2014, s. 35)

Suunnitteluvaiheen näytteenotolla taas pyritään täydentämään ja varmentamaan alkuselvityksissä saatua tietoa kallioperän arseenipitoisuudesta. Useimmiten kalliorakennushankkeessa kallioperää tutkitaan esimerkiksi kallionäytekairausten avulla kallioperän kallioteknisten ominaisuuksien selvittämiseksi. Arseeniriskinhallintaan liittyvä kallionäytteenotto voidaan toteuttaa samassa yhteydessä kallionäytekairausten kanssa. Suunnitteluvaiheen näytetutkimuksilla voidaan kustannustehokkaasti selvittää hankealueella esiintyvien pääkivilajien keskimääräinen arseenipitoisuus, mutta yksityiskohtaista tietoa kallioperän arseenipitoisuudesta ei välttämättä ole mahdollista saada (Lehtinen et al. 2014, s. 33).

Jos kivilajin arseenipitoisuus ei suunnitteluvaiheessa ylitä kallioperän suurinta suositeltua taustapitoisuutta (SSTP), ei kalliokiviainestuotannossa Lehtinen et al. (2014, s. 34) mukaan toiminnan aikaista ympäristötarkkailuohjelmaa arseenin osalta välttämättä tarvita. Kalliorakennushanke poikkeaa kuitenkin kalliokiviainestuotannosta siinä, ettei hankealueeksi valikoituva kallioalue ole välttämättä ominaisuuksiltaan tasalaatuinen. Erityisesti tunnelihankkeiden sijoituspaikka määräytyy täysin muiden tavoitteiden perusteella, jolloin tunnelilinjauksella voi esiintyä suurtakin vaihtelua kivilajissa sekä kallioperän arseenipitoisuudessa. Näin ollen on perusteltua, että arseeniprovinssien alueella kalliorakennushankkeessa kallioperän arseenipitoisuutta seurataan myös rakennushankkeen toteutusvaiheen aikana. Ennakkotutkimusten perusteella laaditaan tarkkailuohjelma, jonka mukaisesti kallioperän arseenipitoisuutta sekä ympäristölle aiheutuvaa arseenikuormitusta seurataan hankkeen aikana sekä kalliotilasta poispumpattavien vuotovesien osalta mahdollisesti myös hankkeen jälkeen.

2.3 Arseeniriskin arviointi ja hallinta Tampereen Rantatunneli -hankkeessa

Pirkanmaan kallioperän muuta Suomea korkeammat arseenipitoisuudet on suuressa mitataavassa havaittu ensimmäisen kerran 1990-luvulla Suomen moreenigeokemiallisen kartoituksen yhteydessä, jolloin eteläisellä Pirkanmaalla havaittiin vyöhyke, jossa sekä arseenin että kullan pitoisuudet olivat koholla (Koljonen et al. 1992, s. 146-147). Sitten kallioperän luontaisesti kohonneen arseenipitoisuuden aiheuttamia riskejä Pirkanmaalla tutkittiin tarkemmin EU:n Life environment -ohjelman RAMAS-hankkeessa. RAMAS-hankkeen yhtenä johtopäätöksenä oli, että kallion louhiminen ja louheen läjittäminen voivat mobilisoida arseenia kivilajeista, joissa arseenin pitoisuudet ovat luonnostaan koholla (Backman et al. 2007, s. 22). Näin ollen arseeniriski on täytynyt ottaa huomioon myös kalliorakennushankkeissa Pirkanmaalla.

Tampereen Rantatunneli -hankkeessa arseeniriskin arvioinnissa ja hallinnassa on pyritty kaikissa hankkeen suunnitteluvaiheissa varmentamaan, ettei hankealueen kallioperässä esiinny riskiä aiheuttavia pitoisuuksia arseenia. Hankealueen kallioperästä on eri suunnitteluvaiheissa otettu kallionäytteitä, joista on tutkittu arseenipitoisuudet. Pitoisuuksia on verrattu moreenin hienoaineksen taustapitoisuuksiin Tampereen liuskevyöhykkeen alueella ja maaperän pilaantuneisuuden kynnyks- ja ohjearvoihin.

2.3.1 Ympäristövaikutusten arviointiselostus – arseeniselvitys ja ehdotus seurantaohjelmasta

Tiesuunnitelmavaiheessa hankealueen kallioperästä on laadittu arseeniselvitys, jota on sittemmin käytetty ympäristövaikutusten arviointiselostuksen lähtötietona. Selvityksessä kohdealueen pääkivilajeista on otettu yhteensä 15 kairasydännäytettä, joista on tutkittu kuningasvesiliukoinen arseenipitoisuus. Lisäksi selvityksessä on otettu 6 pohjavesinäytettä, joista on analysoitu liukoisin arseenin pitoisuus. (Pitkäranta 2010, s. 1-3)

Saatuja kallioperän arseenipitoisuustietoja on verrattu Tampereen liuskevyöhykkeen sekä Pirkanmaan migmatiittivyöhykkeen keskiarvo- ja mediaanipitoisuuksiin. Selvityksen mukaan näytteiden arseenipitoisuudet eivät ylittäneet (pl. yksi näyte) taustapitoisuusarvoja ja ne alittavat myös Valtioneuvoston asetuksen (VnA 217 2007) maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista kynnyks- ja ohjearvot. Pohjavesinäytteistä määritetyt arseenipitoisuudet eivät myöskään ylittäneet Sosiaali- ja terveysministeriön asetuksen (STM 461 200) juomaveden laatuvaatimuksista ohjearvoa $10 \mu\text{g l}^{-1}$. (Pitkäranta 2010, s. 4)

Arseeniselvityksen johtopäätöksenä todetaan, että kohdealueen arseenipitoisuudet ovat alhaisia, eikä kallioulouheen hyötykäytölle ole esteitä. Louhe ei myöskään aiheuta ympäristölle arseenikuormitusta. Selvityksessä kuitenkin todetaan, että kallioperän arseenipitoisuutta tulee seurata louhinnan edetessä. (Pitkäranta 2010, s. 4)

Ympäristövaikutusten arviointiselostuksessa on päädytty samaan johtopäätökseen arseeniselvityksen pohjalta. Selostuksessa on kuitenkin laadittu alustava esitys ympäristön seurantaohjelmaksi. Seurantaohjelman mukaan kallioperän arseenipitoisuutta seurataan louhinnan edetessä keskimäärin 50 m välein määrittämällä kallioperän arseenipitoisuus kunniasvesiuutolla tunnelista otetusta kallionäytteestä. Seurantatiheyttä voidaan lisätä kohdissa, joissa havaitaan silmämääräisesti kiisumineraaleja. Pohjaveden arseenipitoisuutta taas seurataan analysoimalla pohjavesinäytteitä alueen pohjavesiputkista. (Tampereen kaupunki 2010a, s. 71, 95)

2.3.2 Yleis- ja tiesuunnitelmat – tarkentuva seurantaohjelma

Hankkeen vuonna 2010 valmistunut yleissuunnitelma on arseeniriskin arvioinnin ja hallinnan osalta yhteneväinen ympäristövaikutusten arviointiselostuksen kanssa. Sen sijaan vuonna 2011 valmistuneessa lopullisessa tiesuunnitelmassa on täsmennetty erityisesti seurantaohjelmaa. Varsinaisessa tiesuunnitelmaselostuksessa arseenista puhutaan kuitenkin vain yleisellä tasolla mukaillen ympäristövaikutusten arviointiselostusta. (Tampereen kaupunki 2010a; Tampereen kaupunki & Pirkanmaan ELY-keskus 2011a)

Tiesuunnitelman yhteydessä laadittu ympäristön seurantaohjelma täsmentää erityisesti kallioperän arseenipitoisuuteen liittyvää tarkkailua sekä ennen toteutusvaihetta vaadittavia lisätutkimuksia alueen kallioperästä. Seurantaohjelman mukaan ennen hankkeen toteutusvaihetta kallioperän arseenipitoisuuksia tulisi tukia lisää analysoimalla arseenipitoisuuksia jo otetuista kairasydännäytteistä sekä ottamalla lisää näytteitä. Tarvittava kallionäytemäärä on seurantaohjelman mukaan noin 20 näytettä aikaisemmissa vaiheissa otettujen 15 kallionäytteen lisäksi. (Tampereen kaupunki & Pirkanmaan ELY-keskus 2011b, s. 14)

Tiesuunnitelman ympäristön seurantaohjelmassa (Tampereen kaupunki & Pirkanmaan ELY-keskus 2011b, s. 14) on havaittu myös seuraava louhinnanaikaiseen arseenipitoisuuden tarkkailuun liittyvä ongelma: ”*Louhintavaiheessa ei ole tarkoituksenmukaista ottaa kallionäytteitä, koska arseenipitoisuuden määrittämiseen kallionäytteestä kuluu esikäsitteilyineen 2–4 päivää. Tilan puutteen vuoksi louhe on jo pitänyt viedä läjitettäväksi, kun arseenipitoisuustulokset saataisiin, joten tuloksilla ei voida ohjata louheen käyttö- ja läjituskelpoisuutta.*” Näin ollen louhinnan aikainen arseenipitoisuuden seuranta on seurantaohjelman mukaan toteutettava silmämääräisesti seuraamalla kiisumineraalien esiintymistä louhittavassa kalliossa. Silmämääräinen seuranta on urakoitsijan vastuulla,

koska louhinnassa mahdollisesti muodostuva arseenipitoinen pöly vaikuttaa tunnelityöskentelyn turvallisuuteen. Kallioperän kiisupitoisuutta tulee seurata myös hankkeen toteutusvaiheen aikaisessa rakennusgeologisessa kartoituksessa. Mikäli louhinnan aikana havaitaan arseenipitoisia kivilajeja, tulee ne läjittää erikseen alueelle, jolla on lupa vastaanottaa arseenipitoisia kiviaineksia. Seurantaohjelman mukaan kokonaisvastuu kallioperän arseenipitoisuuden seurannasta on Pirkanmaan Elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskuksella (ELY). (Tampereen kaupunki & Pirkanmaan ELY-keskus 2011b, s. 14-15)

Seurantaohjelmassa on myös määritetty pinta- ja pohjavesien arseenipitoisuuksien tarkkailuohjelma. Louhinnan aikana otetaan valituista pohjavesiputkista näytteitä kerran kuussa ja niistä analysoidaan muiden analyysien lisäksi myös arseeni. Louhinnan loputtua sisustustöiden aikana vastaava tarkkailuväli on kaksi kertaa vuodessa. Tunnelin poistovesien arseenipitoisuutta tutkitaan vähintään kerran kuukaudessa koko rakennusurakan ajan. Näytteitä otetaan poistoveden selkeytysaltaista, poisto-ojista sekä purkuvesistöstä. Tunnelin käyttöönoton jälkeinen seuranta tarkennetaan rakennusaikaisen seurannan perusteella. Vesien arseenipitoisuuksien seurantavastuuta ei ole määritelty tarkkailuohjelmassa yksiselitteisesti. Ohjelman mukaan rakentamisen aikaisesta arseenipitoisuuden tarkkailusta vastaa hankkeen vesiluvan haltija. (Tampereen kaupunki & Pirkanmaan ELY-keskus 2011b, s. 7-11)

2.3.3 Allianssin KAS-vaihe – uusi arseeniselvitys ja hankesuunnitelma

Allianssin kehitysvaiheessa on laadittu uusi arseeniselvitys, jossa tiesuunnitelmavaiheen arseeniselvitystä on täydennetty lisänäytteenotolla. Tiesuunnitelmavaiheen kallionäytteenottoa on täydennetty ottamalla viisi lisänäytettä. Näytetyypinä on kuitenkin ollut kairauskaluston tuottama kiviliete kairasydännäytteiden sijaan. Pintavesinäytteitä on otettu Näsijärvestä yhteensä kolme kappaletta. Pohjavesinäytteitä on puolestaan otettu kaksi lisänäytettä tiesuunnitelmavaiheen 6 näytteen lisäksi. (Lampinen 2013, s. 5-8)

Uudessa arseeniselvityksessä lisänäytteenotossa saatua pitoisuustietoa on verrattu kokonaisuutena tiesuunnitelmavaiheen pitoisuustiedon kanssa Pirkanmaan kallioperän taustapitoisuuksiin. Kallioperän arseenipitoisuudet (mediaani $1,27 \text{ mg kg}^{-1}$, maksimi $2,80 \text{ mg kg}^{-1}$) ovat uusienkin mittausten perusteella selvästi Tampereen liuskevyöhykkeen keskimääräisiä pitoisuuksia ($10,4 \text{ mg kg}^{-1}$) pienempiä. Mediaanipitoisuus on samaa suuruusluokkaa kuin Tampereen liuskevyöhykkeessä ($2,2 \text{ mg kg}^{-1}$). Saadut pitoisuustiedot ovat myös selvästi alle Valtioneuvoston asetuksen (VnA 217/2007) kynnsarvon (5 mg kg^{-1}). Kynnsarvo ylittyy edelleen ainoastaan yhdessä tiesuunnitelmavaiheen näytteessä. Arseeniselvityksen johtopäätöksenä on, ettei louhe aiheuta ympäristölleen arseenikuormitusta eikä louheen jatkokäytölle ole esteitä. Myös uuden arseeniselvityksen mukaan kallioperän arseenipitoisuutta tulee seurata louhinnan edetessä kiisujen esiintymistä seuraamalla. Seuranta voidaan toteuttaa esimerkiksi rakennusgeologisen kartoituksen yhteydessä (Lampinen 2013, s. 8-9)

Pinta- ja pohjavesistä määritettyjä pitoisuuksia on verrattu Sosiaali- ja terveysministeriön asetuksen (STM 461 2000) raja-arvoon talousveden arseenipitoisuudesta ($10 \mu\text{g l}^{-1}$). Näsijärven veden arseenipitoisuus havaittiin hyvin pieneksi (noin $0,40 \mu\text{g l}^{-1}$). Myös Pohjavedestä määritetyt arseenipitoisuudet (mediaani $4,05 \mu\text{g l}^{-1}$, maksimi $7,80 \mu\text{g l}^{-1}$) alittavat selvästi raja-arvot. Pinta- ja pohjavesien seurannan osalta johtopäätöksenä on: *”Tässä vaiheessa oletus on, että tunneli tulee laimentamaan lähiympäristönsä arseenipitoisuutta, koska korvautuva vesi tulee pääosin Näsijärvestä ja sadannasta. Lisäksi alueen hydraulinen gradientti (pohjaveden virtaus Näsijärvestä alempaan Pyhäjärveen) lisää pohjaveden vaihtuvuutta tunnelia ympäröivässä kalliossa. Arseenin pitkäaikaisseuranta ei tarvita koska vuotovesien viipymä tunnelissa on pieni ja ne pumpataan viemäriin. Myöskään valmiin tunnelitilan arseenipitoisuuksien pitkäaikainen monitorointi ei ole tarpeen.”* (Lampinen 2013, s. 9)

KAS-vaiheessa laaditussa hankesuunnitelmassa arseenipitoisuuden seurantaohjelmaa ei juuri täsmennetä aikaisemmista suunnitelmista. Hankesuunnitelman mukaan: *”Hankkeen toteuttamisen aiheuttamassa ympäristön muutoksen seurannassa noudatetaan tiesuunnitteluvaiheessa laadittua Ympäristön muutoksen seurantaohjelmaa (16.6T-1).”* Hankesuunnitelmassa määritetyissä ympäristön muutoksen seurantavastuissa ei ole erikseen määritetty, kenen vastuulla kallioperän arseenipitoisuuden seuranta louhinnan aikana on. Sen sijaan pinta- ja pohjavesien arseenipitoisuuden seurannan toteuttajaksi on valittu Kokemäenjoen vesistön vesiensuojeluyhdistys. (Rantatunnelin allianssi 2013, s. 39-40)

2.3.4 Toteutusvaiheen aikainen arseenipitoisuuden seuranta – tutkimuksen päätavoitteet

Ennen toteutusvaihetta tehdyissä selvityksissä on todennettu luotettavasti, ettei hankealueen kallioperän keskimääräinen arseenipitoisuus ole riskiä aiheuttavalla tasolla. Hankealueen kallioperän keskimääräiset pitoisuudet ovat suunnitteluvaiheen selvitysten mukaan huomattavasti pienempiä kuin geologisen lähiympäristön kivilajeissa keskimäärin. Myöskään pohjavedestä mitatut pitoisuudet eivät ole arseeniriskiä aiheuttavalla tasolla.

Hankkeen toteutusvaiheen aikaisessa kallioperän arseenipitoisuuden seurannassa onkin tarkoituksena tunnistaa kohteet, joiden arseenipitoisuus poikkeaa merkittävästi ennakkoon määritetystä, keskimääräisestä pitoisuudesta ja joista louhittu kalliolouhe tulisi sijoittaa erikseen alueelle, jossa riskiä ei aiheudu (Lehtinen et al. 2014, s. 39). Tampereen rantatunneli -hankkeessa louhinnan aikaisessa arseenipitoisuuden seurannassa on päädytty tarkkailemaan kallioperän kiisupitoisuutta silmämääräisesti. Menetelmä ei kuitenkaan ole ongelmaton, koska kivilajin kiisupitoisuus ei välttämättä korreloi suoraan arseenipitoisuuden kanssa eivätkä kaikki kiisumineraalit ole itsessään arseenipitoisia. Toisinaan arseenipitoiset mineraalit voivat esiintyä kivilajissa myös tasaisesti jakaantuneena piroitteena, jolloin niiden erottaminen paljaalla silmällä on haastavaa (Lehtinen et al.

2014, s. 10). Jotta kallioperän louhinnanaikainen arseenipitoisuuden seuranta olisi mahdollista myös analyyttisillä menetelmillä, tämän tutkimuksen päätavoitteiksi otettiin seuraava nelivaiheinen tutkimusohjelma:

1. Tutkitaan arseenin geokemiaa yleisellä tasolla sekä kohdealueen kallioperägeologisessa ympäristössä käyttäen kirjallisuuslähteitä.
2. Tutkitaan arseenin ympäristöanalytiikkaa yleisellä tasolla ja selvitetään analyyttisiä menetelmiä, joilla kallioperän arseenipitoisuutta voidaan tarkkailla louhinnan aikana riittävän nopealla analyysiajalla.
3. Laaditaan viimeisimmän tutkimustiedon ja suositusten pohjalta näytteenotto- ja analyysisuunnitelma, jonka avulla eri analyyttisten menetelmien soveltuvuutta kalliorakennusympäristöön voidaan tutkia.
4. Tarkastellaan tulosten avulla, mitkä tutkituista näytteenotto- ja analyysimenetelmistä soveltuvat kalliorakennushankkeen toteutusvaiheenaikaiseen arseeniriskinhallintaan. Lisäksi arvioidaan tuloksissa mahdollisesti esiintyviä poikkeavia pitoisuuksia ja niiden merkitystä arseeniriskin muodostumisen kannalta sekä verrataan mitattuja pitoisuuksia viimeisimpien tutkimusten mukaisiin kallioperän viitearvoihin Pirkanmaalla.

Ensimmäisessä vaiheessa selvitetään arseenin geokemiaa ympäristössä yleisellä tasolla sekä hankealueella. Selvityksen tavoitteena on muodostaa kuva arseenin esiintymiseen kallioperässä vaikuttavista prosesseista, jolloin voidaan helpommin tunnistaa myös tunnelissa ne geologiset piirteet, jotka mahdollisesti indikoivat suunnitteluvaiheen selvityksistä poikkeavista arseenipitoisuuksista. Ensimmäisessä vaiheessa muodostetuilla yleisillä periaatteilla voidaan myös mahdollisesti selittää näytteenotto- ja analyysivaiheissa ilmeneviä keskimääräisestä huomattavasti poikkeavia kallioperän arseenipitoisuuksia sekä niiden merkittävyyttä kokonaisuuden kannalta.

Toisessa vaiheessa tutkitaan, mitä näytteenotto- ja analyysimenetelmiä kallioperän arseenipitoisuuden määrittämiseksi voidaan käyttää. Tavoitteena on löytää kokeiltavaksi menetelmiä, jotka mahdollistaisivat kallioperän arseenipitoisuuden nopean analysoinnin. Näin ollen voitaisiin tarvittaessa jo tunneliolosuhteissa tehdä päätös louheen sijoittamista arseenipitoisuuden perusteella. Koska hankealueen kallioperässä esiintyvät arseenipitoisuudet ovat ennakkoselvitysten perusteella hyvin pieniä, riittää analyysimenetelmäksi kvalitatiivinen tai puolikvantitatiivinen menetelmä, jolla voidaan tunnistaa riittävällä tarkkuudella keskiarvopitoisuuksia merkittävästi suuremmat kallioperän arseenipitoisuudet. Tässä tutkimuksen vaiheessa myös selvitetään, millaisia analyyttisiä menetelmiä muissa tunnelihankkeista on käytetty arseenipitoisuuksien seurantaan sekä arseeniriskinhallintaan.

Kolmannessa vaiheessa laaditaan näytteenotto- ja analyysisuunnitelma, jossa valitaan testattavaksi menetelmiä, jotka voisivat viimeisimpien tutkimusten mukaan soveltua myös

kalliorakennusympäristöön. Pirkanmaalla kallioperän luontaisen arseenin esiintymistä ja riskinhallintaa kiviaines- ja rakennuskohteissa tutkineessa ASROCKS-hankkeessa on tuotettu suosituksia myös kallioperänäytteenottoon. Näitä suositusten soveltamista myös kalliorakennuskohteeseen kokeillaan näytteenoton ja analyysien yhteydessä.

Neljännessä vaiheessa tarkastellaan eri menetelmillä määritettyjä pitoisuuksia näytteistä. Tarkastelun perusteella arvioidaan eri näytteenotto- ja analyysimenetelmien soveltuvuutta kalliorakennushankkeeseen. Saatua pitoisuustietoa verrataan viimeisimpiin tutkimustietoihin Pirkanmaan kallioperän arseenipitoisuuden viitearvoista sekä ennakkotutkimusten perusteella laskettuihin hankealueen kallioperän keskimääräisiin arseenipitoisuuksiin.

3 ARSEENI YMPÄRISTÖSSÄ

3.1 Arseeni alkuaineena

Arseeni (As) on typpiryhmään kuuluva puolimetalli, jonka järjestysluku on 33 ja atomipaino 74,92160. Luonnossa arseenia esiintyy ainoastaan isotooppina ^{75}As . Geokemiallisesti arseeni muistuttaa vismuttia (Bi) ja antimonia (Sb), joten toisinaan niitä tavataan yhdessä samoissa malmimineralisaatioissa. Arseenilla on neljä päähapetusastetta: As^{3-} , As^0 , As^{3+} ja As^{5+} . (Koljonen et al. 1992, s. 146; Lide 2005, s. 12)

Arseenia saadaan sivutuotteena pääasiassa erilaisten kiisumalmien, kuten kulta- ja kuparimalmien jalostamisesta. Arseenia ja sen yhdisteitä on käytetty jo useiden tuhansien vuosien ajan niin lääkeaineena, biosidinä, seosmetallina kuin väriaineenakin. Nykyisin käyttöä on rajoitettu huomattavasti arseenin tunnettujen haittavaikutusten takia. Nykyaikana yksi merkittävimmistä käyttökohteista on kuitenkin elektroniikkateollisuus, jossa galliumarsenidiyhdisteitä käytetään puolijohteina. (Koljonen et al. 1992, s. 146; Hallanaro & Loukola-Ruskeeniemi 2014, s. 17-23)

3.2 Arseenin terveys- ja ympäristövaikutukset

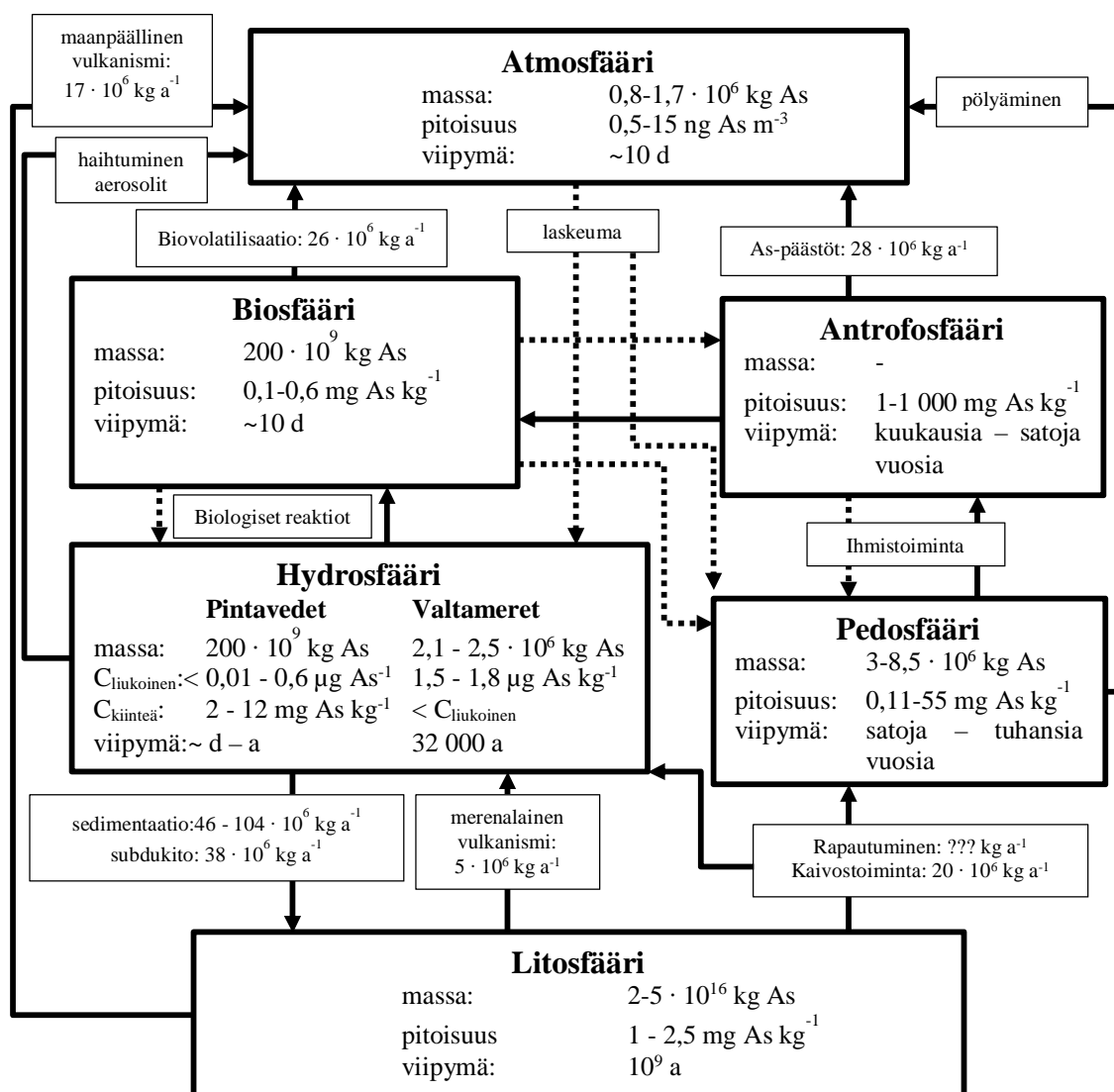
Arseenin myrkyllisyys on tunnettu jo vuosituhansia ja aine onkin ollut erityisesti dekkarikirjailijoiden suosiossa. Suurina annoksina arseenin myrkyllisyys perustuu soluhengityksen lamaantumiseen, jonka seurauksena voi pahimmassa tapauksessa olla kuolema. Pitkäaikaisemmasta kroonisesta altistuksesta seuraa monenlaisia terveyshaittoja, joista erityisesti erilaiset ihon ja verenkiertoelimistön sairaudet lienevät yleisimpiä. Arseeni ja sen yhdisteet on myös luokiteltu karsinogeeneiksi. Epäorgaanista arseenia, erityisesti trivalenttia muotoa pidetään kaikkein haitallisimpana. Yleisimmin arseenialtistus tapahtuu juomaveden välityksellä. (Cheng et al. 2009, s. 13; Hallanaro & Loukola-Ruskeeniemi 2014, s. 12-17)

Arseeni on haitallinen myös eläimille- ja kasveille. Arseenin toksisuus voi ilmetä ekosysteemeissä esimerkiksi eliöiden kasvun ja lisääntymisen häiriönä. Suuret pitoisuudet johtavat niin ikään eliöiden kuolemaan. Arseeni ei kuitenkaan ole bioakkumuloituva, joten arseeni yleensä poistuu ympäristön eliöistä, mikäli altistuksen lähde poistuu. Merkittävimmät arseenin pilaamat alueet liittyvät useimmiten kaivosteollisuuden sivutuotteisiin tai arseenin käyttöön biosidinä esimerkiksi puunkyllästyksessä. (Hallanaro & Loukola-Ruskeeniemi 2014, s. 14-15)

3.3 Arseenin globaali kiertokulku

Arseenin globaalia kiertokulkua tarkasteltaessa voidaan ympäristömme jakaa erilaisiin osa-alueisiin, joiden arseenipitoisuuksia ja osa-alueiden välisiä suhteita tutkimalla voidaan muodostaa kuva arseenin globaalista geokemiallisesta käyttäytymisestä. Tunnettaessa arseenin todennäköinen esiintymis- ja jakautumistapa kussakin ympäristössä voidaan helpommin muodostaa kuva mahdollisista riskikohteista, joihin arseeni on todennäköisesti rikastunut. Tavallisesti globaalin geokemian tasolla maapallo jaetaan litosfääriin, hydrosfääriin, atmosfääriin ja biosfääriin. Litosfäärinä käsitetään tavallisimmin maapallon kiteinen kallioperä ja maaperän sedimentit. Toisinaan on hyödyllistä erottaa maaperän ainekset omaksi osa-alueekseen, jolloin maaperälle käytetään nimitystä pedosfääri. Hydrosfääriksi mielletään yleensä maapallon nestemäiset vesivarannot, kuten meret sekä pinta- ja pohjavedet. Atmosfääriksi mielletään maapallon ilmakehä ja biosfääriksi elollinen luonto. (Allaby 2013)

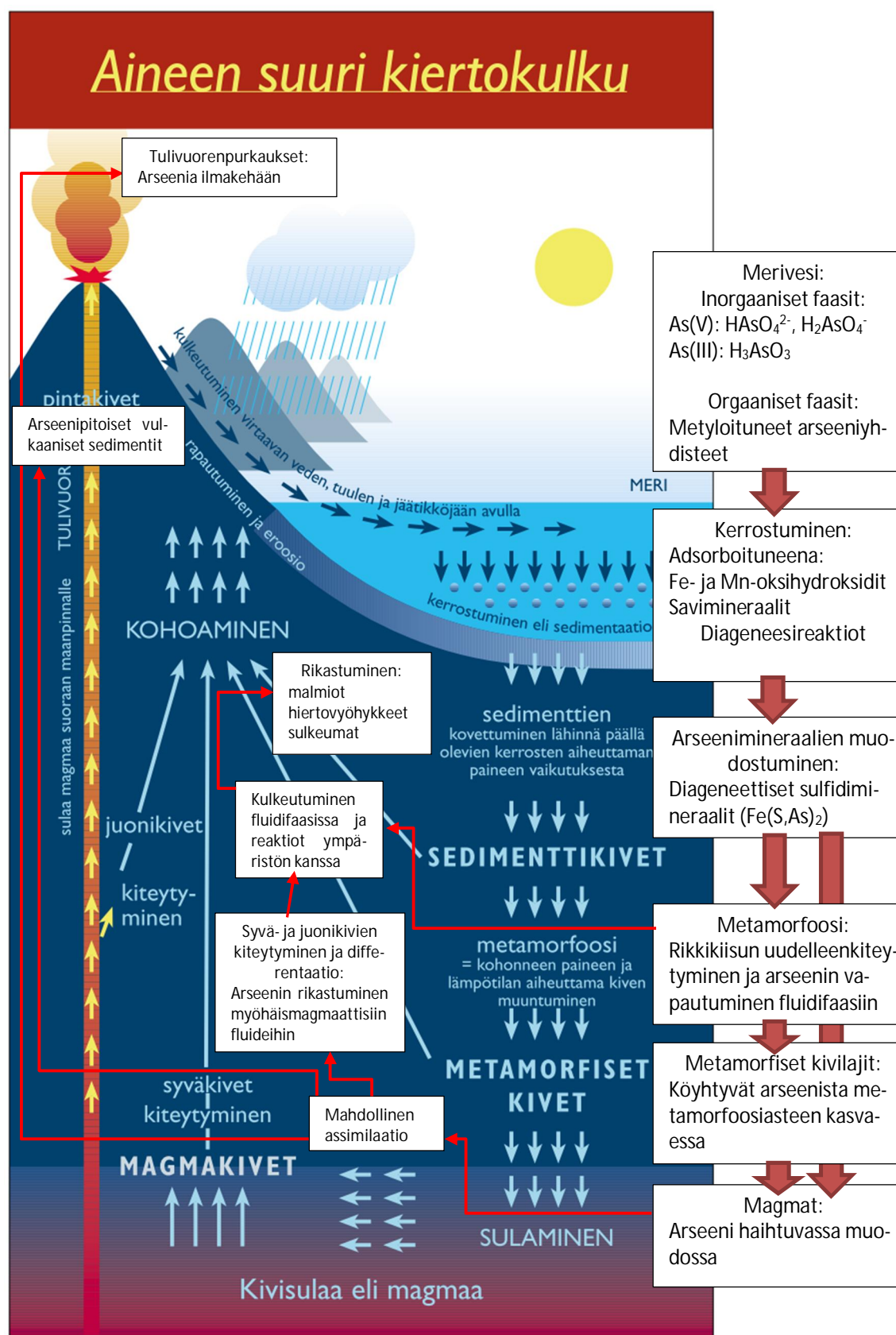
Matschullat (2000) on esittänyt verrattain kattavan arvion arseenin globaaleista virroista sekä nieluista. Vaikka arseenia esiintyy lähes kaikkialla ympäristössä, ovat suurimmat maapallon arseeninielut litosfäärissä ($4,01 \cdot 10^{13}$ t) ja hydrosfäärissä ($5,19 \cdot 10^9$ t) (Matschullat 2000, s. 300). Lisäksi arseenia on merkittävässä määrin myös pedosfäärissä, mutta pitoisuudet ovat maaperässä epätasaisesti jakautuneet sekä alueellisesti että stratiigrafisesti (Matschullat 2000, s. 302-304). Kuvassa 2.1 on esitetty kooste arseenin globaalista kiertokulusta. Siitä voidaan havaita, että merkittävin arseenivuo on arseenin siirtyminen hydrosfääristä litosfääriin sedimentaation ja merellisen kuoren subduktion kautta. Lisäksi voidaan havaita, että ihmisen vaikutus arseenin vapautumiseen litosfääristä muualle ympäristöön on huomattava, noin kolmasosa vuosittain litosfääriin palautuvan arseenin määrästä. Tällä hetkellä ei kuitenkaan tunneta rapautumisen seurauksena vapautuvan arseenin määrää.



Kuva 3.1. Arseenin globaali kiertokulku ja tärkeimmät siirtymät ympäristössä. (Matschullat 2000, s. 300; muokattu lähteistä: Matschullat 2011, s. 4-19)

Arseenin vapautuminen litosfääristä tapahtuu kolmella päämekanismilla: Maanpäällisen ja merenalaisen tulivuoritoiminnan, litosfäärin rapautumisen sekä ihmisen toiminnan seurauksena. Ihmisen toiminnasta erityisesti kaivostoiminta, fossiilisten polttoaineiden polttaminen sekä arseenin käyttö torjunta-aineena vapauttavat arseenia ympäristöön. Suomessakin arseenia on käytetty laajassa mittakaavassa esimerkiksi puutavaran kyllästämiseen, jonka seurauksena on tapahtunut myös maaperän ja pohjavesien pilaantumista arseenilla (Parviainen et al. 2007, s. 55). Myös kaivostoiminnan seurauksena arseenia pääsee ympäristöön. Arseenia vapautuu erityisesti vanhoilta rikastushiekka- ja sivukivialueilta sulfidimineraalien hapettumisen seurauksena. Suomessakin on havaittu vanhojen kaivosalueiden aiheuttavan huomattavaa arseenikuormitusta erityisesti ympäröiville vesistöille (Parviainen et al. 2007, s. 44-45).

Arseenin globaalia kiertokulkua tarkasteltaessa tulee tutkia myös arseenin kemiallista muotoa ja sen sitoutumistapaa ympäröivään matriisiin, jotka vaikuttavat olennaisesti arseenin liikkuvuuteen ympäristössä. Kuvassa 3.2 on esitetty aineen geologinen kiertokulku. Kuvaan on lisäksi merkitty arseenin kussakin ympäristössä vallitsevat esiintymismuodot ja sitoutumistavat, joita käsitellään tarkemmin seuraavissa kappaleissa.

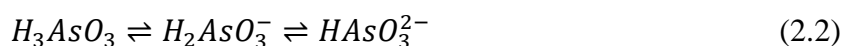
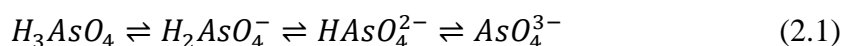


Kuva 3.2. Aineen suuri kiertokulku ja arseenin esiintymismuodot sen eri vaiheissa. (muokattu lähteestä: Kähkönen & Lehtinen 1998, s. 34)

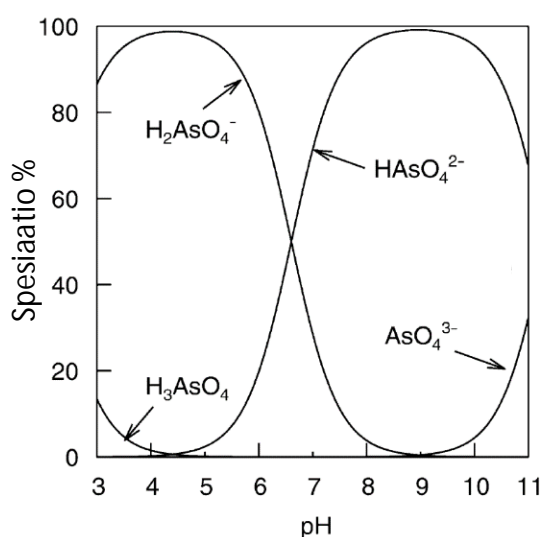
3.4 Arseeni hydrosfäärissä

3.4.1 Arseenin spesiaatio hydrosfäärissä

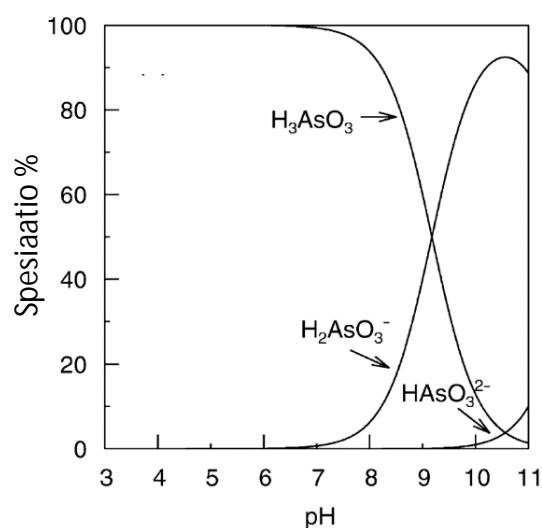
Arseenia esiintyy hydrosfäärissä sekä epäorgaanisena, että orgaanisena. Luonnonvesissä arseeni on pääosin epäorgaanisessa muodossa, mutta esimerkiksi pintavesissä voi paikallisesti esiintyä pieniä määriä orgaanisia arseeniyhdisteitä (Smedley & Kinniburgh 2002, s. 520). Vaikka arseenilla onkin useita hapetusasteita (As^{3-} , As , As^{3+} , As^{5+}), luonnonvesissä epäorgaaninen arseeni esiintyy tyypillisesti vain pentavalentina arseenihappona ja trivalenttina arseenihapokkeena. Arseenin pelkistyneitä muotoja eli alkuaineista arseenia (As) ja pelkistynyttä arsiinia (AsH_3) tavataan ainoastaan erittäin pelkistävässä olosuhteissa (Backman et al. 2006, s. 7; Smedley & Kinniburgh 2002, s. 520), jollaisia tyypillisesti esiintyy esimerkiksi maankuoren hydrotermisissä fluideissa ja kuumissa lähteissä. Arseenihappo ja arseenihapoke ovat polyproottisia happoja joiden dissosiaatio vesiliuoksessa muodostaa oksianioneja reaktioyhtälöiden 2.1 ja 2.2 mukaisesti (Smedley & Kinniburgh 2002, s. 520):



Tieteellisessä kirjallisuudessa käytetään arseenihapon ja arseenihapokkeen dissosiaatioasteille dissosiaatioketjun pääteanionin perusteella määräytyviä yhteisnimiä arsenaatit (As^{5+}) ja arseniitit (As^{3+}). Vesiliuoksessa vallitseva arseenin spesiaatio eli eri esiintymismuotojen välinen jakauma riippuu liuoksen pH -arvosta, koska edellä esitettyjen reaktioyhtälöiden 2.1 ja 2.2 mukaisesti sekä arseenihapon, että arseenihapokkeen dissosiaatioaste on kääntäen verrannollinen liuoksen oksoniumioniaktiivisuuteen. Arseenihapon ja arseenihapokkeen spesiaatio pH :n funktiona on esitetty kuvissa 2.3 ja 2.4.



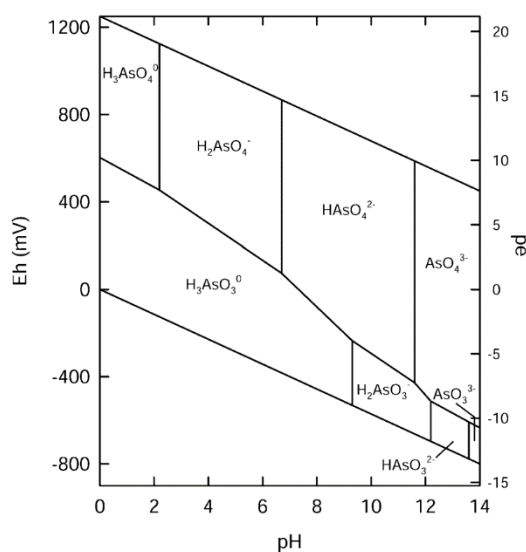
Kuva 2.3. Arsenaattien spesiaatio vesiliuoksessa (Smedley & Kinniburgh 2002, s. 521)



Kuva 2.4. Arseniittien spesiaatio vesiliuoksessa (Smedley & Kinniburgh 2002, s. 521)

Kuvista 2.3 ja 2.4 voidaan havaita, että arsenaatti on luonnonvesien neutraalilla pH-alueella pääosin muodoissa H_2AsO_4^- ja HAsO_4^{2-} . Vastaavasti arseniitti esiintyy pääosin varauksettomana arseenihapokkeena (H_3AsO_3). Koska arseeni voi luonnonvesissä esiintyä molemmilla hapetusasteilla samaan aikaan, on arseenin käyttäytymisen ennustaminen toisinaan vaikeaa. Esimerkiksi adsorptiossa voivat arsenaatin ja arseniitin käyttäytyminen poiketa huomattavastikin toisistaan. (Smedley & Kinniburgh 2002, s. 520)

Arsenaatin ja arseniitin välistä spesiaatiota kontrolloi liuoksen pelkistyspotentiaali Eh tai pE . Jokaisella arsenaatti- ja arseniittifaasin välisellä pelkistys- ja hapetusreaktiolla on tunnettu tasapainovakio tunnetuissa olosuhteissa, jolloin voidaan termodynaamisesti mallintaa teoreettista vallitsevaa faasia. Yleensä systeemin termodynaaminen malli esitetään nk. Pourbaix-kuvaajana, jossa vallitseva faasi esitetään graafisesti pH :n ja pelkistyspotentiaaliksi funktiona. Pourbaix-kuvaajat antavat kuitenkin vain teoreettisen arvion faasimuutoksista olosuhteiden muuttuessa, eivätkä ne sellaisenaan kerro mitään faasien välisistä reaktionopeuksista ja ne pätevät ainoastaan määritetyille olosuhteille. Pourbaix-kuvaajat eivät myöskään mallinna muita faasien liukoisuutta kontrolloivia tekijöitä, kuten esimerkiksi adsorptio- tai ioninvaihtoilmiöitä. Arseenin teoreettinen Pourbaix-kuvaaja on esitetty kuvassa 2.4.



Kuva 2.4. *Systeemin As-O-H Pourbaix-kuvaaja 25 °C lämpötilassa ja 1 bar paineessa. (Smedley & Kinniburgh 2002, s. 521)*

Edellä esitetyn kuvan 2.4 mukaisesti hapettavissa olosuhteissa arseeni esiintyy pääosin arsenaattina. Arseniitin hapettuminen veteen liuenneen hapen vaikutuksesta on kuitenkin todettu olevan hidasta ja pääasiallinen hapetusmekanismi onkin erityisesti mangaanioksidien- ja oksihydroksidien pinnoilla tapahtuva heterogeeninen ja katalysoitunut hapettuminen (Cheng et al. 2009, s. 16).

3.4.2 Arseenin liukoisuutta ja kulkeutumista kontrolloivat tekijät

Arseenin liukoisuus luonnonvesissä on usein monimutkainen kokonaisuus, joka koostuu usean eri ilmiön yhteisvaikutuksesta. Arseenin liukoisuuteen ja kulkeutumiseen liuosfaasissa vaikuttavat ainakin adsorptio kiinteään faasiin, ioninvaihtoreaktiot, kersaostuminen sekä kiinteän faasin ja liuoksen väliset kemialliset sekä biologiset reaktiot. (Cheng et al. 2009, s. 15-23)

Arseenin liukenemista sekä saostumista mineraalifaasin ja veden välillä säätelevät pääosin termodynamiikka sekä biologiset reaktiot. Arseenipitoisten mineraalien, kuten arseenikiisun stabiiliutta erilaisissa ympäristöissä voidaan tutkia termodynaamisella mallinuksella. Liitteen 1 Pourbaix-kuvaajista voidaan havaita, että hapettavissa olosuhteissa arseenikiisu rapautuu. Reaktiossa vapautuu arseenin lisäksi oksoniumioneja sekä sulfaattia. Reaktiossa vapautuva happamuus lisää sulfidimineraalien rapautumista ja haitta-ainesten liukoisuutta entisestään, jolloin ilmiöstä tulee itseään ruokkiva. Kaivosten rikastushiekka- ja sivukivialueilta vapautuvat happamat ja metallipitoiset valumavedet tunnetaan nimellä AMD (engl. Acid Mine Drainage) ja ne ovatkin yksi merkittävimmistä haasteista kaivosympäristötekniikassa. Kun arseenikiisun rapautumisessa vapautuu tarpeeksi arseenia vesiliuokseen, alkaa myös hapettavissa olosuhteissa syntyä liukoisuutta rajoitta-

via mineraalifaaseja. Näistä pysyvin on skorodiitti, joka on useimmissa kaivosympäristöissä tärkein arseenin liukoisuutta rajoittava kiinteä faasi (Langmuir et al. 2006, s. 2942). Liitteen 1 kuvaajista voidaan kuitenkin havaita, että skorodiitti kontrolloi liukoisen arseenin pitoisuutta vain verrattain korkeissa systeemin kokonaisarsenipitoisuuksissa, joten luonnonvesissä arseenin liukoisuutta kontrolloivat useimmiten muut ilmiöt. Arseenipitoisten sulfidimineraalien pinnalle voi hapettumisen seurauksena muodostua passivoiva rautahydroksidikerros, joka suojaa mineraaliraketta hapettumiselta myös lievästi hapettavissa olosuhteissa (Craw et al. 2003, s. 80). Craw et al. (2003, s. 80-81) ovat tutkimuksessaan osoittaneet, että esimerkiksi arseenikiisun ympäristökemiallista pysyvyyttä voidaan huomattavasti parantaa sijoittamalla kiisupitoinen kiviaines vedellä kyllästyneisiin olosuhteisiin.

Vaikka ympäristö ei suosisikaan arseenin liukenemista, muuttumista tai saostumista, voi biologinen toiminta johtaa sellaisiinkin reaktioihin, jotka eivät ympäristön olosuhteista päätellen ole mahdollisia. Esimerkiksi hapettavassa merivedessä voi eliötoiminnan seurauksena syntyä pelkistyneitä trivalentteja arseenikomplekseja, vaikka termodynaamisesti olosuhteet suosisivatkin arseenin esiintymistä pentavalentissa muodossa (Matschullat 2000, s. 305). Toinen esimerkki on arseenipitoisten sulfidimineraalien rapautuminen, jonka pääasiallinen mekanismi on biologisesti katalysoitu hapettuminen. Vaikka termodynamiikka määrääkin sulfidimineraalit epästabiileiksi esimerkiksi maanpinnan hapettavissa olosuhteissa, on mikrobeilla useimmissa tapauksissa huomattava katalysoiva vaikutus rapautumiseen ja siten arseenin vapautumiseen hydrosfääriin (Cheng et al. 2009, s. 15).

Useimmiten arseeni esiintyy hydrosfäärissä kuitenkin varsin pieninä pitoisuuksina, jolloin pääasiallinen liukoisuutta kontrolloiva ilmiö on arseenin adsorptio kiinteään faasiin. Arseeni voi adsorboitua mineraalifaasien pinnoille sekä ulomman kehän kompleksina (epäspesifinen adsorptio) että sisemmän kehän kompleksina (spesifinen adsorptio). Ulkokehän komplekseja muodostuu, kun kompleksoituvan ionin ja kiinteän faasin funktionaalisen ryhmän välissä on vähintään yksi väliaineen molekyyli, jolloin muodostuva sidos on luonteeltaan elektrostaattinen (Heikkinen 2000, s. 13). Sisäkehän komplekseja taas muodostuu, kun kompleksoituva ioni kiinnittyy suoraan kiinteän aineen pinnan funktionaalisiin ryhmiin, jolloin muodostuva sidos on luonteeltaan kovallenttinen ja ulkokehän kompleksia pysyvämpi (Heikkinen 2000, s. 13). Erityisen voimakkaasti arseeni adsorboituu erilaisten metallien, erityisesti raudan oksihydroksidien ja oksidien pinnalle. Lievästi happamissa olosuhteissa adsorptiota voi tapahtua myös alumiinin ja mangaanin oksihydroksideihin, savimineraaleihin sekä orgaaniseen ainekseen. (Cheng et al. 2009, s. 17-18)

Cheng et al. (2009, s. 18) ovat koostaneet tiedot useista tutkimuksista, joiden perusteella voidaan yleistää, että arsenaattien pääasiallinen adsorptiomekanismi on ulomman kehän kompleksimuodostus, kun taas arseniitti sitoutuu pääosin sisäkehän komplekseilla. Näin

ollen ympäristön pH vaikuttaa olennaisesti erityisesti arsenaatin pidättymiseen. Arseniatin liukoisuus on pienimmillään neutraaleissa olosuhteissa. Happamissa olosuhteissa arsenaatin liukoisuus kasvaa, koska arsenaatti esiintyy pääosin varauksettomana faasina, jolloin sen adsorptio esimerkiksi raudan positiivisesti varautuneisiin hydroksideihin vähenee. Lisäksi riittävän happamissa olosuhteissa myös adsorbentit (Fe-oksidi ja oksihydroksidi) muuttuvat liukoiksi, jolloin niihin sitoutunut arseeni vapautuu. Vastaavasti arsenaatin liukoisuus pienenee neutraalia korkeammassa pH:ssa, koska adsorbentin pinta-varauksen positiivisuus vähenee. Kun lopulta saavutetaan niin kutsuttu nollavaraus-pH, kaikki epäspesifisesti adsorboitunut arseeni desorboituu adsorbentin pinnalta. Koska arseeni adsorboituu pääosin spesifisesti, on ympäristön pH:lla vähemmän vaikutusta sen adsorptioon. Myös spesifisesti adsorboitunut arseeni vapautuu kuitenkin metallioksidien- ja oksihydroksidien liuotessa riittävän happamassa ympäristössä. (Cheng et al. s. 19)

Liuoksen *pH*:n vaikutus arseenin liukoisuuteen on havaittu myös kalliosta louhitusta ja murskatusta kiviaineksista sekä Suomessa että ulkomailla. Ketola & Kuula (2013, s. 14-28) tutkivat kalliokiviainesten sisältämän arseenin liukoisuuksia teknisen spesifikaation (CEN/TS 14997 2007) mukaisesti ja havaitsivat arseenin liukoisuuden lisääntyvän kalliokiviainestuotenäytteistä *pH*:n arvoilla 4 ja 9. Vastaavasti liukoisuus oli pienimmillään *pH*:ssa 7. Tabelin et al. (2014a, s. 247-249) tutkivat japanilaisissa liikennetunnelihankkeissa louhituista sedimenttikivinäytteistä arseenin liukoisuuksia eri *pH*-olosuhteissa ja havaitsivat niin ikään arseenin liukoisuuden lisääntyvän sekä happamissa, että emäksisissä olosuhteissa.

3.4.3 Arseenin kulkeutuminen sekä pitoisuudet pinta- ja pohjavesissä

Arseeni voi kulkeutua pinta- ja pohjavesissä sekä liukoisena että kiintoainekseen sitoutuneena (Smedley & Kinniburgh 2002, s. 533; Lehtinen et al. 2014, s. 16). Huomionarvoista on, että arseenin adsorboituessa suhteellisen voimakkaasti esimerkiksi raudan oksihydroksideihin sekä pienemmässä mittakaavassa savimineraaleihin, voivat nämä faasit olla vesiliuoksessa kolloidisina partikkeleina, jolloin niiden kulkeutuminen veden mukana on edelleen mahdollista. Virtaavassa vedessä myös kallioperästä rapautuneiden arseenipitoisten mineraalien sekä arseenia adsorboineiden mineraalifaasien kulkeutuminen on mahdollista, vaikka partikkelikoko olisi suurempikin. Virtaavien pintavesien mukana kallioperästä rapautunut sekä ihmisen toiminnan seurauksena vapautunut arseeni kulkeutuu lopulta mereen (Schaufelberger 1994, s. 404).

Pohjavesien arseenipitoisuudet ovat yleensä pieniä, tyypillisesti alle $10 \mu\text{g l}^{-1}$ (Smedley & Kinniburgh 2002, s. 525). Maailmalla on kuitenkin useita alueita, joissa pohjaveden arseenipitoisuus on huomattavasti taustapitoisuuksia suurempi. Yleisimmin pohjaveden suuri arseenipitoisuus liittyy kallio- tai maaperän luontaisesti kohonneisiin tai helppo-liukoisiin arseeniesiintymiin, mutta esimerkkejä myös ihmisen toiminnan aiheuttamasta

pohjavesien pilaantumisesta on olemassa. Tunnetuin esimerkki luontaisesta arseeniongelma maailmalla on parin viime vuosikymmen aikana paljastunut arseeniongelma Bangladeshissa, jossa pahimmin ongelmasta kärsivillä alueilla yli 90 % porakaivoista on pilaantunut maaperän luontaisella arseenilla (Smedley & Kinniburgh 2002, s. 543).

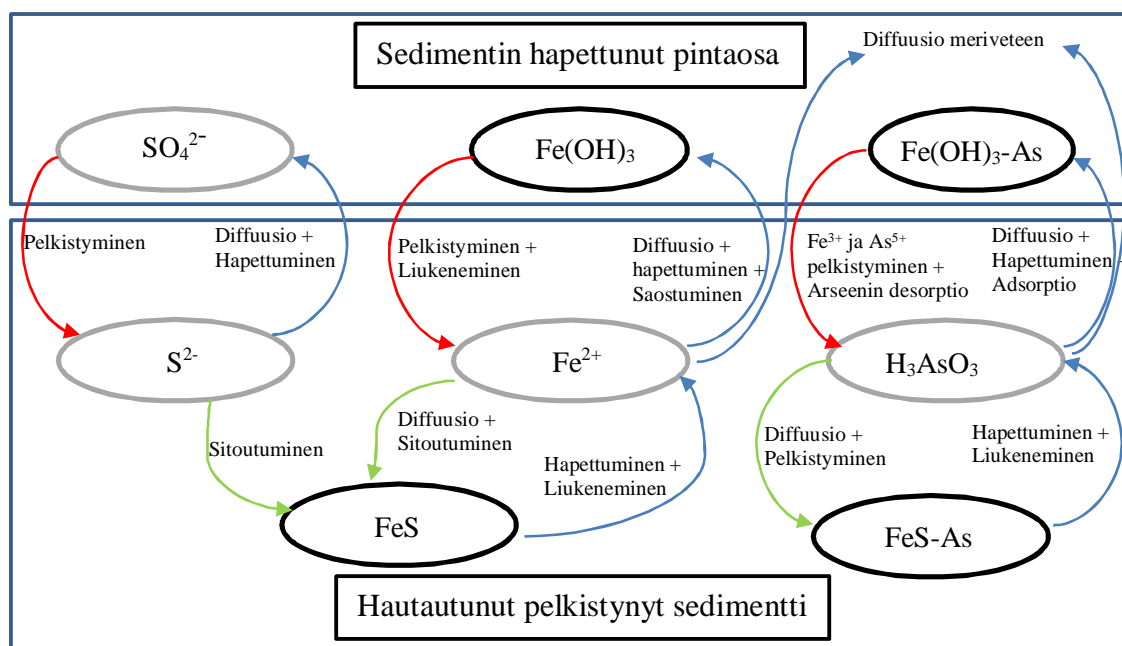
Suomessa pohjaveden arseenipitoisuudet ovat pääosin pieniä. Pirkanmaalla esiintyy kuitenkin kallioperän luontaisesta arseenista johtuva anomalia, jonka alueella arseenipitoisuudet pohjavedessä voivat olla hyvinkin korkeita (Backman & Lahermo 2004, s. 104). Useimmiten korkeita pitoisuuksia tavataan porakaivojen kalliopohjavedessä (Backman et al. 2006), koska kallioperässä pohjaveden viipymä on pitkä (Backman & Lahermo 2004, s. 110) ja arseeni on useimmiten rikastunut kallioperän rikkonaisiin vyöhykkeisiin (Juntunen et al. 2004, s. 120), jotka toimivat kallioperän vettä varastoivina akvifereina.

3.4.4 Arseeni merivedessä ja merisedimenteissä

Meriveden arseenipitoisuudet ovat tyypillisesti tasaisia, noin $1,5 \mu\text{g l}^{-1}$, mutta vaihtelua voi esiintyä rannikko- ja estuaarialueilla, joissa jokivesien mukana kulkeutunutta arseenia päätyy mereen eri lähteistä. Hapetus-pelkistysolosuhteet voivat näissä ympäristöissä vaihdella paljonkin, jolloin myös arseenipitoisuuksissa esiintyy hajontaa arseenin vaihdellessa liukoisen, kiinteän ja kiintoaineeseen sitoutuneen faasin välillä (Matschullat 2000, s. 305; Smedley & Kinniburgh 2002, s. 525). Hapettavassa merivedessä arseenin vallitseva faasi on tyypillisesti arsenaatti, mutta myös arseniittia esiintyy merenpohjan anoksisissa olosuhteissa (Smedley & Kinniburgh 2002, s. 526).

Valtamerten pintaosissa voi arseniitin suhteellinen osuus kokonaisarseenista nousta niin ikään suureksi biologisen toiminnan, esimerkiksi mikrolevien metabolian seurauksena, vaikka hapettavissa olosuhteissa arseeni esiintyykin pääosin arsenaattina. Arsenaatti muistuttaa kemiallisesti fosfaattia, jolloin valtameren pintaosassa elävät fytoplanktonit käyttävät arsenaattia metaboliassaan yhdessä fosfaatin kanssa. Metaboliatuotteina pintaveteen vapautuu arseniittia sekä orgaanisia arseeniyhdisteitä. (Matschullat 2000, s. 305)

Arseenin globaalin kiertokulun kannalta merkittävin prosessi alkaa merissä ja muissa suurissa vesistöissä, kun arseenia kerrostuu pohjan sedimentteihin, jonne arseeni päätyy adsorboituneena tai kersaostuneena raudan (Pierce & Moore 1982; Sadiq 1992, s. 64; Widerlund & Ingri 1995, s. 185; Chaillou et al. 2003, s. 3001) sekä mangaanin (Takamatsu et al. 1985; Widerlund & Ingri 1995, s. 185) oksideihin ja oksihydroksideihin sekä orgaaniseen ainekseen (Schaufelberger 1994, s. 404). Sedimenteissä pH- ja hapetusolosuhteet vaihtelevat syvyyden mukaan, jolloin arseenin sitoutumista ja diffuusiota kontrolloivat useat eri diagenesireaktiot, joista merkittävimmät on esitetty kuvassa 3.5.



Kuva 3.5. Merenpohjan sedimentissä arseenin sitoutumiseen ja mobilisoitumiseen vaikuttavat diageneesireaktiot. Kiinteät faasit on ympäröity mustalla ja liukoiset harmaalla viivalla. (muokattu lähteestä: Couture et al. 2010, s. 200)

Sedimentin hapettuneessa pintaosassa arseeni on sitoutuneena raudan ja mangaanin oksideihin ja oksihydroksideihin. Syvemmällä sedimentissä raudan (Fe^{3+}) oksidit ja oksihydroksidit pelkistyvät ja liukenevat, jolloin arseeni vapautuu huokosveden liukoisena (As^{3+}) (Schaufelberger 1994, s. 404; Smedley & Kinniburgh 2002, s. 537; Chaillou et al. 2003, s. 3001). Liukoinen rauta (Fe^{2+}) sekä arseeni voivat diffuusoitua sedimentissä ylöspäin hapettuneeseen pintakerrokseen, jolloin rauta hapettuu ja saostuu uudelleen (Smedley & Kinniburgh 2002, s. 537; Chaillou et al. 2003, s. 2998, 3001). Hapettuneeseen pintakerrokseen diffuusoitunut arseniitti hapettuu nopeasti arsenaatiksi mangaani- ja rautakompleksien katalysoimana, minkä seurauksena arsenaatti adsorboituu tai keraaostuu syntyviin kiinteisiin metallioksideihin ja oksihydroksideihin (Schaufelberger 1994, s. 404; Chaillou et al. 2003, s. 3001). Näin syntyy systeemi, jossa arseeni kiertää sedimentin eri kerrosten välillä. Osa ylöspäin diffuusoituvasta arseenista ja raudasta voi päätyä myös sedimentti-merivesi-rajapinnan kautta takaisin meriveteen (Chaillou et al. 2003, s. 3001). Liukoinen arseniitti voi diffuusoitua myös alaspäin kerroksiin, joissa mikrobien katalysoiman sulfaatin pelkistymisen seurauksena voi syntyä arseenipitoisia sulfidifaaseja. Raudan pitoisuus sedimentissä määrää, ovatko syntyvät arseenipitoiset sulfidifaasit rautasulfideita (FeS , FeS_2 , $\text{Fe}(\text{S},\text{As})_2$, FeAsS) vai arseenisulfideja (As_2S_3 , AsS) (Schaufelberger 1994, s. 404; Chaillou et al. 2003, s. 3001). Nämä diagenettiset sulfidimineraalit toimivat arseeninieteläinä, joihin sitoutuneena arseeni lopulta päätyy hautautuvien sedimenttien mukana litosfääriin.

3.5 Arseeni litosfäärissä

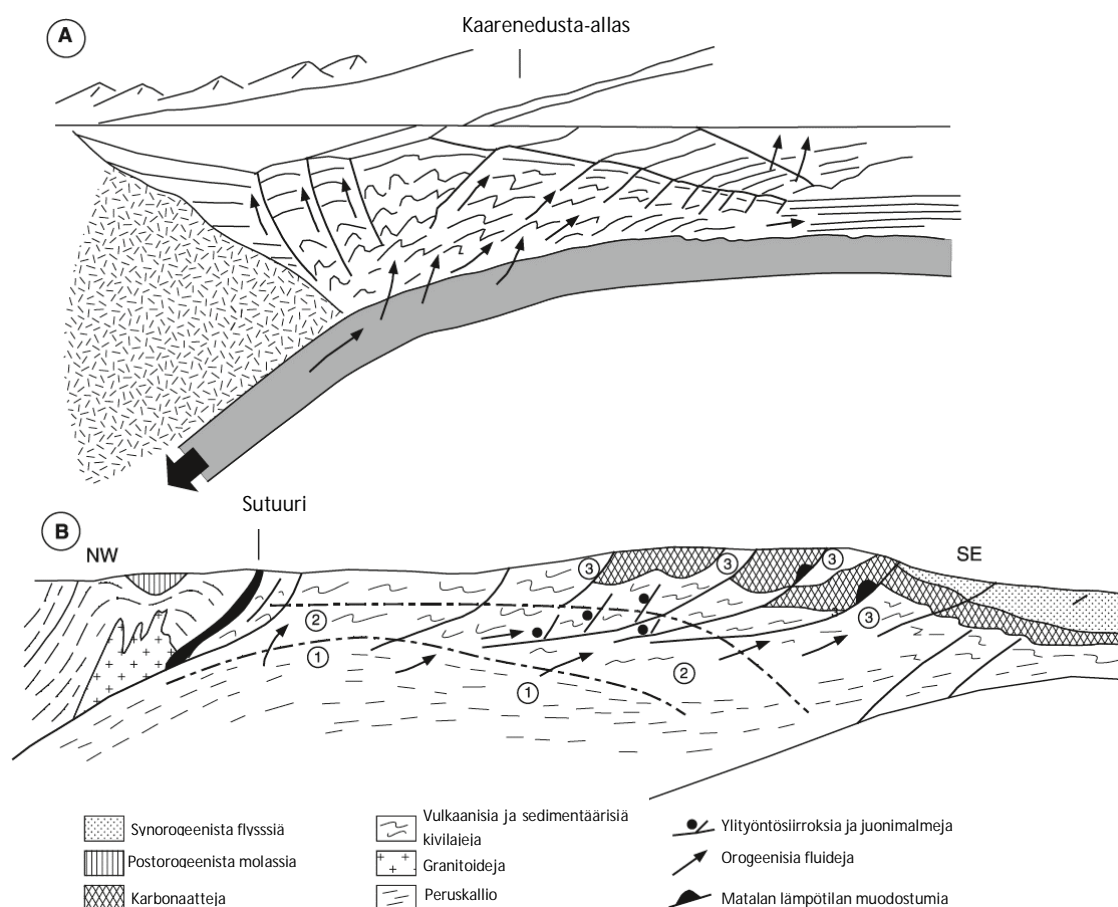
Maapallon merkittävimmät arseenivarannot ovat litosfäärissä (Matschullat 2000, s. 300). Arviot maankuoren keskimääräisestä arseenipitoisuudesta vaihtelevat 2 – 5 mg kg⁻¹ välillä. Arseenia poistuu litosfääristä tulivuoritoiminnan seurauksena, mutta nykyisin myös ihmisen toiminta, kuten kaivosteollisuus ja fossiilisten polttoaineiden polttaminen, vapauttavat arseenia ympäristöön. Arseenia palautuu litosfääriin pääasiassa sedimentaation ja merellisen maankuoren subduktion kautta. (Matschullat 2011, s. 5).

Geokemiallisesti arseenin tiedetään olevan kalkofiilinen alkuaine, eli se muodostaa maankuoren prosesseissa komplekseja ja mineraaleja rikin kanssa. Merkittävimmät arseenimineraalit ovatkin erilaisia metallisulfidimineraaleja ((M²⁺)AsS), joihin on tavallisimmin sitoutuneena divalentti metallikationi (M²⁺). Yleisimpänä arseenimineraalina pidetään arseenikiisua (FeAsS) (Smedley & Kinniburgh 2002; Matschullat 2011, s. 5).

Koska arseeni ei ole tasaisesti jakaantunut koko litosfääriin, on kallioperän kivilajilla ja geologisella kehityshistorialla on huomattava vaikutus arseenin paikalliseen esiintymiseen. Arseeni voi sitoutua sekä pääkomponenttina että hivenaineena lukuisiin eri mineraalifaaseihin (Smedley & Kinniburgh 2002, s. 528-532), joten toisinaan kallioperän arseenipitoisuuden ennustaminen pelkästään kivilajin tai mineralogian avulla voi olla haastavaa. Seuraavissa kappaleissa käsitellään muutamia yleisluontoisia kallioperän prosesseja, joiden tiedetään vaikuttavan arseenin pitoisuuteen kallioperässä.

Luvussa 3.4.3 arseenin siirtymisen litosfääriin todettiin alkavan merenpohjan hautautuvissa sedimenteissä, joissa arseeni on sitoutuneena pääosin diageeneettisiin sulfidimineraaleihin sekä jossain määrin myös raudan komplekseihin. Myös helppoliukoisia, arseenipitoisia evaporiittisuoloja tiedetään esiintyvän sedimenttikivilajeissa (Tamoto et al. 2015, s. 67). Koska merenpohjan sedimentit toimivat arseeninieluina, sedimenttärysten kivilajien arseenipitoisuudet ovat usein maankuoren keskiarvoihin verrattuna suurempia (Smedley & Kinniburgh 2002, s. 531).

Merellisen kuoren sedimenttikivilajeihin sitoutuneena arseeni päätyy myös maankuoren muihin prosesseihin, joista merkittävin on merellisen maankuoren subduktio saarikaari-
vyöhykkeillä ja aktiivisilla mannerreunuksilla. Subduktiossa ja vuorijonopoimuksissa eli orogenioissa sedimenttäriset kivilajit altistuvat olosuhteille, jotka suosivat laajamittaista hydrotermisten fluidien syntyä ja kulkeutumista kallioperässä. Kuvan 3.6a subduktiovyöhykkeessä akkretaatioprisman sedimenttäriset kivilajit altistuvat voimakkaalle deformaatiolle, lämpötilannousulle, vedenerottumiselle sekä dehydraatiolle. Merenpohjan sedimenttäriset kivilajit ovat vedellä kyllästyneitä, joten niistä erottuu subduktiovyöhykkeen merenpuoleisen osan kasvavassa paineessa huomattavasti fluideja, jotka liikkuvat subduktiovyöhykkeen siirroksissa. Syvemmillä subduktiovyöhykkeessä fluideja syntyy myös mineraalien, esimerkiksi savimineraalien dehydraatiosta. (Pirajno 2009, s. 894-895)



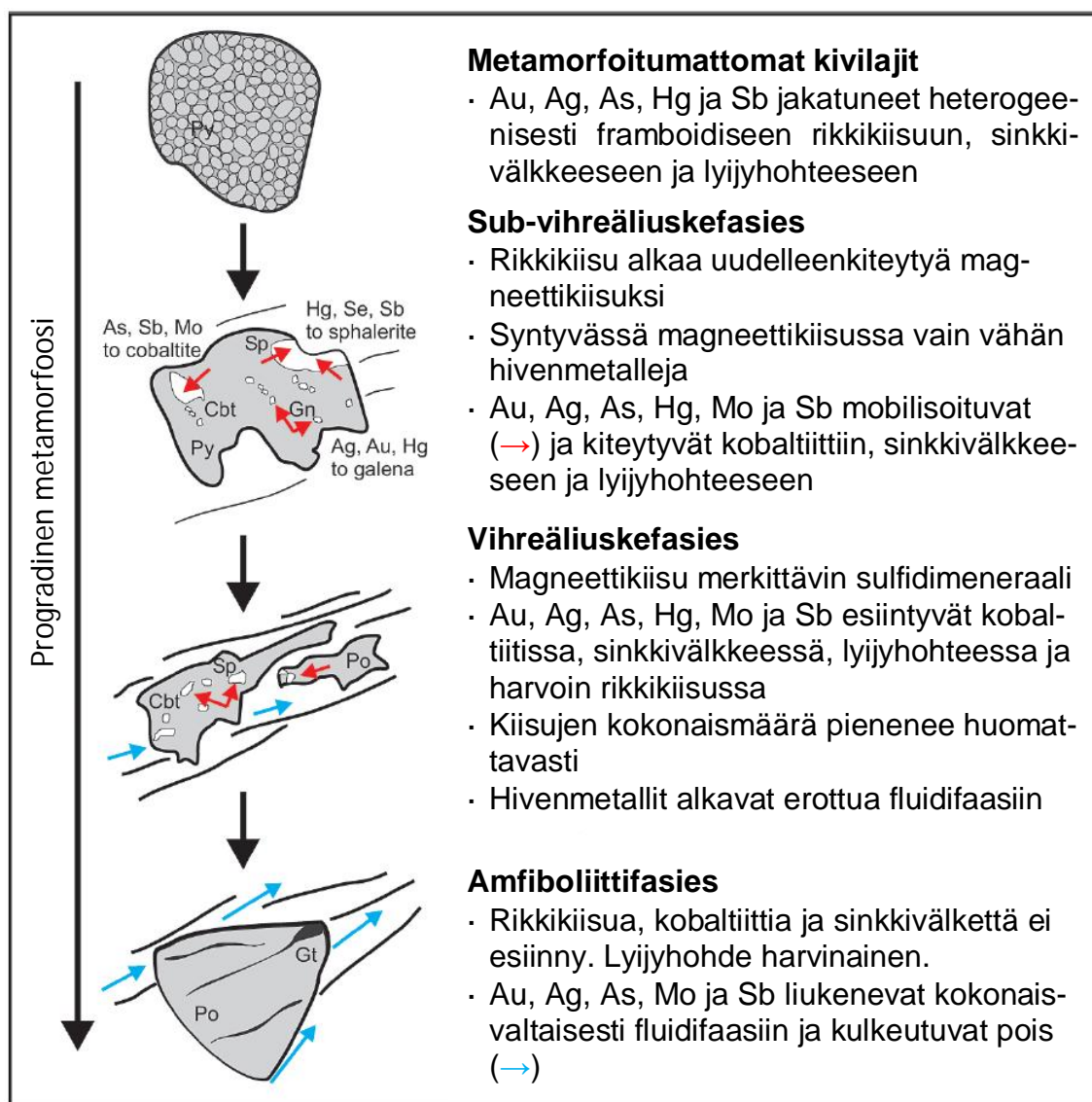
Kuva 3.6. a) Kahden merellisen mannerlaatan törmäysvyöhykkeeseen muodostuva subduktiovyöhyke. **b)** Kahden mantereellisen mannerlaatan törmäysvyöhykkeen orogenia. (Pirajno 2009)

Alueellisessa metamorfoosissa syntyvät fluidit voivat mobilisoida alkuaineita suuristakin kalliomassoista, jolloin muodostuu valtavia hydrotermisiä systeemejä. Metamorfiset fluidit syntyvät pääosin mineraalien dehydraatioprosesseissa, jonka jälkeen ne kykenevät liuottamaan ja kuljettamaan alkuaineita sekä saostamaan niitä paikallisesti (kuva 3.6b). Syntyvien fluidien ja fluidifaasiin päätyvien alkuaineiden määrä on suoraan verrannollinen metamorfoosiasteeseen ja geotermiseen gradienttiin, jolloin korkeamman asteen metamorfiset kivilajit köyhtyvät fluidifaasiin päätyvistä alkuaineista enemmän kuin matalan metamorfoosiasteen kivilajit. Metamorfoituvan kivilajin sisällä fluidit kulkeutuvat mikroskooppisissa rakosysteemeissä ja mineraalien pintoja pitkin suurempiin kallioperän epäjatkuvuuksiin. Syntyvät fluidit voivat tektonisen ympäristön vaihdelleessa rikastaa metallisia alkuaineita sulfideina ja oksideina esimerkiksi rakoihin ja hirtovyöhykkeisiin. (Pirajno 2009, s. 896-907)

Arseenin geokemiallista käyttäytymistä subduktiovyöhykkeiden ja orogenioiden alueellisessa metamorfoosissa ovat tutkineet mm. Bebout et al. (1999), Hattori et al. (2002), Pitcairn et al. (2010), Large et al. (2012) sekä Ryan et al. (2015). Tutkimusten mukaan

merellisen kuoren muuttumattomissa sedimenttikivilajeissa arseeni on pääosin sitoutuneena diageneettiseen rikkikiisuun, joka esiintyy kivilajissa heterogeenisesti jakautuneina framboidisina kasaumina (Pitcairn et al. 2010, s. 1272; Large et al. 2012, s. 141; Ryan et al. 2015, s. 1329). Näiden arseenipitoisten kivilajien päätyessä alueelliseen metamorfoosiin, vapauttavat ne P - T -olosuhteiden kasvaessa dehydraation seurauksena fluideja, joihin arseenin lisäksi päätyy myös muita hivenmetalleja, kuten kultaa (Large et al. 2012, s. 137).

Metamorfisten kivilajien on havaittu köyhtyvän arseenista metamorfoosiasteen kasvaessa (Bebout et al. 1999, s. 68; Pitcairn et al. 2010, s. 1292; Ryan et al. 2015, s. 1329). Metamorfoosissa arseenipitoiset kiisumineraalit uudelleenkiteytyvät kuvan 3.7 mukaisessa parageneettisessä sarjassa. Samalla kivilajin kokonaisarseenipitoisuus pienenee metamorfoosiasteen kasvaessa, koska arseenia vapautuu fluidifaasiin ja kulkeutuu muualle. Matalan metamorfoosiasteen (alle vihreäliuskefasies) sedimenttikivilajeissa framboidiset rikkikiisukasaumat uudelleenkiteytyvät metamorfoosin edetessä epäsäännöllisiksi tai omanmuotoisiksi magneettikiisurakeiksi (Pitcairn et al. 2010, s. 1291; Large et al. 2012, s. 147). Arseeni ei kuitenkaan päädy magneettikiisun mineraalihilaan, vaan se sitoutuu pieniin kobaltiittisulkeumiin kiisurakeen sisällä. Syntyviin kiisuihin voi arseenia päätyä myös fluidifaasista tai mineraalimatriisin muista, vähäpätöisemmistä arseeniesiintymistä, jolloin matala-asteisen metamorfoosin yhteydessä kiisumineraalien arseenipitoisuus voi nousta, vaikka kivilajin kokonaisarseenipitoisuus pysyisikin samana (Pitcairn et al. 2010, s. 1289-1290).

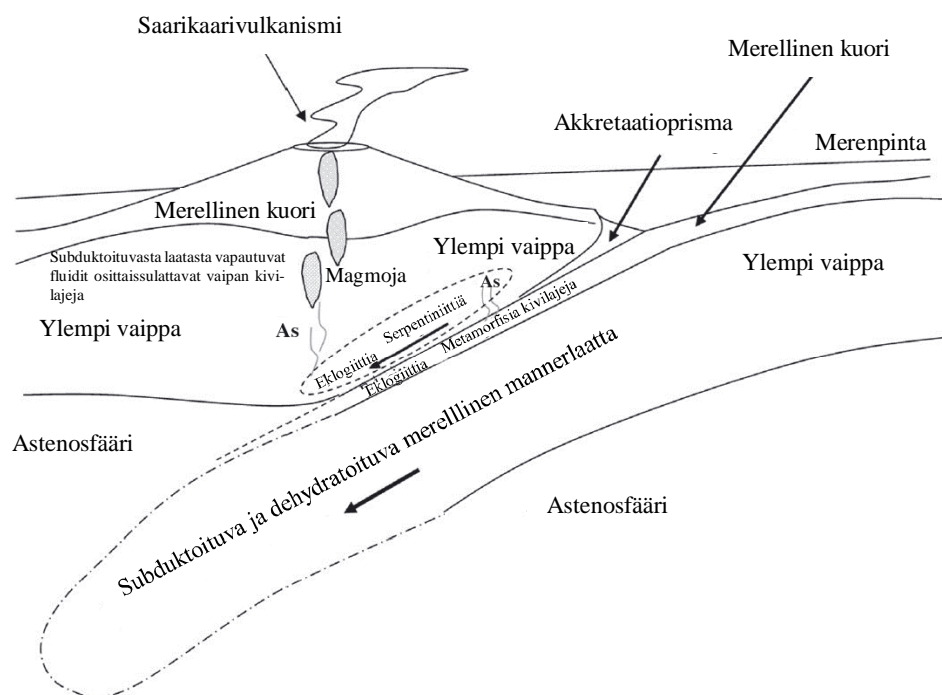


Kuva 3.7. Hivenmetallien mahdollinen mobilisointimekanismi sedimenttikivilajin progradisessa metamorfoosissa. Mineraalisymbolit: Py: rikkikiisu, Cbt: kobaltiitti, Sp: sinkkivälke, Gn: lyijyhohde, Po: magneettikiisu, Gt: götiitti (muokattu lähteestä: Pitcairn et al. 2010, s. 1293)

Vihreäliuskefasieksen alueella rikkikiisu muuttuu desulfidisaation seurauksena kokonaisvaltaisesti arseeniköyhäksi magneettikiisuksi ja arseeni sitoutuu kokonaan muihin sulfidifaaseihin kuten kobaltiittiin (Pitcairn et al. 2010, s. 1292). Metamorfoosiasteen edelleen kasvaessa myös muut sulfidimineraalit muuttuvat epästabiileiksi, jolloin arseenia ja muita hivenmetalleja alkaa erottua fluidifaasiin (Pitcairn et al. 2010, s. 1292; Bebout et al. 1999, s. 73; Large et al. 2012, s. 147). Amfiboliittifasieksen alueella arseenipitoisten mineraalien määrä vähenee huomattavasti ja kivilajin kokonaisarseenipitoisuus pienenee arseenin mobilisoituessa ja poiskulkeutuessa (Pitcairn et al. 2010, s. 1292).

Arseenia päätyy myös magmakivilajeihin maankuoren ja vaipan osittaissulamisen seurauksena. Magmoissa arseeni on pääosin haihtuvana komponenttina, joka rikastuu magmaattisessa erilaistumisessa eli differentiaatiossa myöhäismagmaattisiin fluideihin ja tulivuorten kaasuihin (Koljonen et al. 1992, s. 146; Pokrovski et al. 2002, s. 3454). Magmojen arseenipitoisuudet riippuvat olennaisesti magmojen synty-ympäristöstä, osittaissulavasta kivilajista ja assimilaatiosta. Köyhtyneissä valtameren keskiselänteiden basalteissa (N-MORB, engl. Normal Mid-Oceanic Ridge Basalts) arseenipitoisuudet ovat verrattain pieniä ja arseeni esiintyy pääosin sitoutuneena titanomagnetitiiniin (Arnórsson 2003, s. 1297-1298, 1309). Arseenipitoisuudet ovat pieniä myös valtameren saarten basalteissa (OIB, engl. Ocean Island Basalts) (Webster & Nordstrom 2003, s. 106). Sen sijaan subduktiovyöhykkeillä syntyvät magmat ovat useimmiten rikastuneet arseenilla (Hattori & Guillot 2003, s. 527).

Merellisen kuoren subduktiossa vapautuu subduktoituvasta kuoresta dehydraation seurauksena huomattavasti vettä ja vesiliukoisia alkuaineita kuten arseenia. Vapautuvat fluidit nousevat ylöspäin hydratoiden ylläolevan vaipan kivilajeja, joihin myös arseeni sitoutuu (Hattori & Guillot 2003, s. 525). Hydratoituneiden kivilajien kulkeutuessa subduktion mukana hitaasti syvemmälle ne dehydratoituvat ja vapauttavat fluideja vaippaan, jonka seurauksena vaipan sulamispiste laskee ja osittaissulaminen alkaa. Nämä vaipan metasomatismissa syntyneet magmat ovat rikastuneet myös dehydraatiossa vapautuneella arseenilla (Hattori et al. 2005, s. 5594), mikä voi selittää saarikaarivulkanismiin liittyvien magmojen suuremmat arseenipitoisuudet verrattuna N-MORB- ja OIB -magmoihin. Prosessin periaate on esitetty kuvassa 3.8.



Kuva 3.8. Arseenipitoisten magmojen synty saarikaarivyöhykkeillä Hattori & Guillot (2003) mukaan. (muokattu lähteestä: Henke 2009, s. 84)

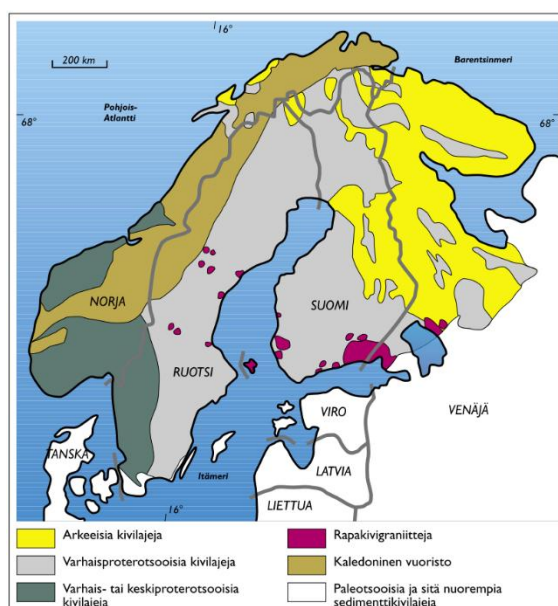
Sen lisäksi että arseeni voi päätyä magmoihin jo niiden syntypaikalla osittaisulavasta vaipasta, voi arseenipitoista kiviainesta assimiloitua maankuoressa kohoavaan magmaan, jolloin magman arseenipitoisuus nousee. Magmojen differentiaatiossa arseeni rikastuu myöhäismagmaattisiin fluideihin ja siten myös kuumiin lähteisiin sekä tulivuorten kaasuuihin. Siksi arseenia onkin usein rikastuneena juuri matalan lämpötilan muodostumissa (Koljonen et al. 1992, s. 146). Arseenin on kuitenkin todistettu rikastuneen myös ultra-mafisiin (Ryan et al. 2011, s. 444, 455) sekä mafisiin ja intermediäärisiin (Hatakka et al. 2014, s. 11) magmakivilajeihin.

Koska arseeni rikastuu erityisesti hydrotermisiin fluideihin, on arseenin rikastuminen kallioperässä hyvin paikallista. Tyypillisiä rikastumispaikkoja ovat erilaiset hiertovyöhykkeet, kallionraot sekä sulkeumat (Hatakka et al. 2014, s. 11). Arseeni tunnetaan myös kullan seuralaisalkuaineena ja sitä onkin rikastuneena usein kultamalmeissa (Eilu & Lahtinen 2004, s. 30). Olipa arseenipitoisen fluidin alkuperä sitten magmaattinen tai orogeeninen, on tavallista, että arseenin rikastuminen on hyvin paikallista ja tektonisista rakenteista riippuvaa. Toisinaan arseenipitoiset mineraalit voivat esiintyä myös tasaisesti jakautuneena pirotteena esimerkiksi magmakivilajissa (Lehtinen et al. 2014, s. 10).

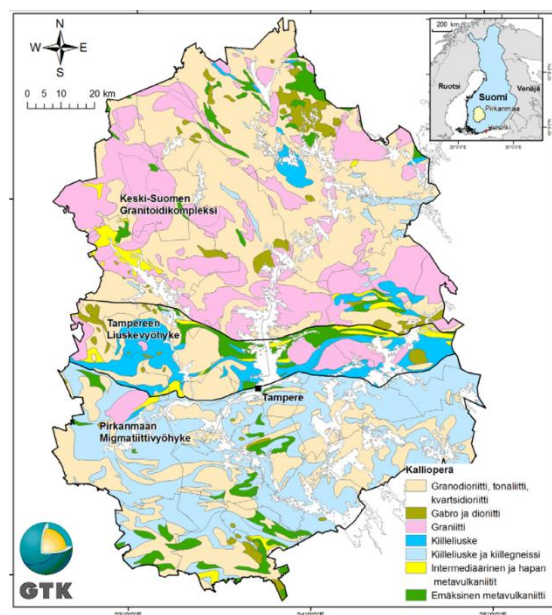
4 ARSEENI TAMPEREEN KALLIOPERÄSSÄ

4.1 Kohdealueen geologinen ympäristö

Suomen kallioperä kuuluu Fennoskandian kilpialueeseen, joka on osa suurempaa Fennosarmatian peruskalliokratoria. Tampereen rantatunneli sijoittuu Suomen kallioperägeologisessa ympäristössä varhaisproterotsooiselle kallioperäalueelle, joka on syntynyt pääosin 1,93 – 1,80 Ga sitten (Korsman & Koistinen 1998, s. 94). Kuvassa 3.1 on esitetty yksinkertaistettu kuva Fennoskandian kilpialueen pääosista.



Kuva 3.1. Yksinkertaistettu kuva Fennoskandian kilpialueesta. (Korsman & Koistinen 1998, s. 95)



Kuva 3.2. Pirkanmaan kallioperäkartta, johon merkitty myös kallioperän päävyöhykkeet. (Hatakka et al. 2010, s. 11)

Kohdealueen kallioperägeologinen lähiympäristö voidaan kuvan 3.2 mukaisesti jakaa karkeasti kolmeen toisistaan poikkeavaan alueeseen, joiden syntyta ja geologinen historia vaikuttavat olennaisesti myös arseenin esiintymiseen kohdealueen kallioperässä. Hankealue sekä sen eteläpuoli kuuluvat niin kutsuttuun Pirkanmaan migmatiittivyöhykkeeseen (PB, engl. Pirkanmaa Belt), jonka kivilajit koostuvat pääosin migmatiittituhteista grauvalka- ja turbidiittisyntyisistä metasedimenteistä. Kohdealueen pohjoispuolella on Tampereen liuskevyöhyke (TB, engl. Tampere Belt), joka koostuu turbidiittisyntyisistä metasedimenteistä sekä pitkälle kehittyneestä saarikaarivulkanismista tai aktiivisista mannerreunuksista peräisin olevista metavulkaniiteista (Kähkönen 1998, s. 210-213;

Lahtinen et al. 2009, s. 313). Tampereen liuskevyöhykkeen ja Pirkanmaan migmatiittivyöhykkeen on tulkittu kuuluvan samaan saarikaarikompleksiin, jossa Tampereen liuskevyöhyke edustaa vulkaanista saarikaarta ja Pirkanmaan migmatiittialue subduktiovyöhykettä (Kähkönen 2005, s. 351, 365). Tampereen liuskevyöhykkeen pohjoispuolella sijaitsee Keski-Suomen granitoidikompleksi (CFGK, engl. Central Finland Granitoid Complex), jonka kivilajit koostuvat pääosin svekofennisen orogeenian aikana maankuoren osittaissulamisen seurauksena ylöspäin tunkeutuneista syn- ja postkinemaattisista graniiteista ja granodioriiteista (Nironen 2005, s. 451–452).

4.1.1 Tampereen liuskevyöhyke

Hankealueen pohjoispuolella sijaitseva Tampereen liuskevyöhyke on yksi Suomen parhaiten tunnetuista svekofennisten suprakrustisten kivilajien esiintymistä ja se onkin ollut mittavien kallioperätutkimusten kohteena jo yli sadan vuoden ajan. Tampereen liuskevyöhyke on leveimmillään noin 12 (Kilpeläinen 1998, s. 14) – 20 km ja se ulottuu yhtenäisenä itä-länsisuuntaisena vyöhykkeenä Kankaanpäästä Päijänteen itäpuolelle (Kähkönen 1998, s. 209). Vyöhyke rajautuu pohjoisessa Keski-Suomen granitoidikompleksiin ja etelässä Pirkanmaan migmatiittialueeseen.

Tampereen liuskevyöhyke koostuu pääosin turbidiittisyntyisistä metagrauvakoista ja -peiliiteistä sekä emäksisistä, intermediäärisistä ja happamista metavulkaniiteista, jotka ovat syntyneet kaarivulkanismin purkaustuotteista. Liuskevyöhykkeen metamorfoosi on tapahtunut pääosin alhaisen paineen amfiboliittifasiuksen olosuhteissa, keskimäärin 3 – 4 kbar paineessa ja 470 – 570 °C lämpötilassa. Näsjärven seudulla olosuhteet ovat kuitenkin olleet vihreäliuskefasieksen ja amfiboliittifasiuksen vaihettumisalueella. (Kähkönen 1998, s. 208; Kähkönen 2005, s. 365)

4.1.2 Pirkanmaan migmatiittialue

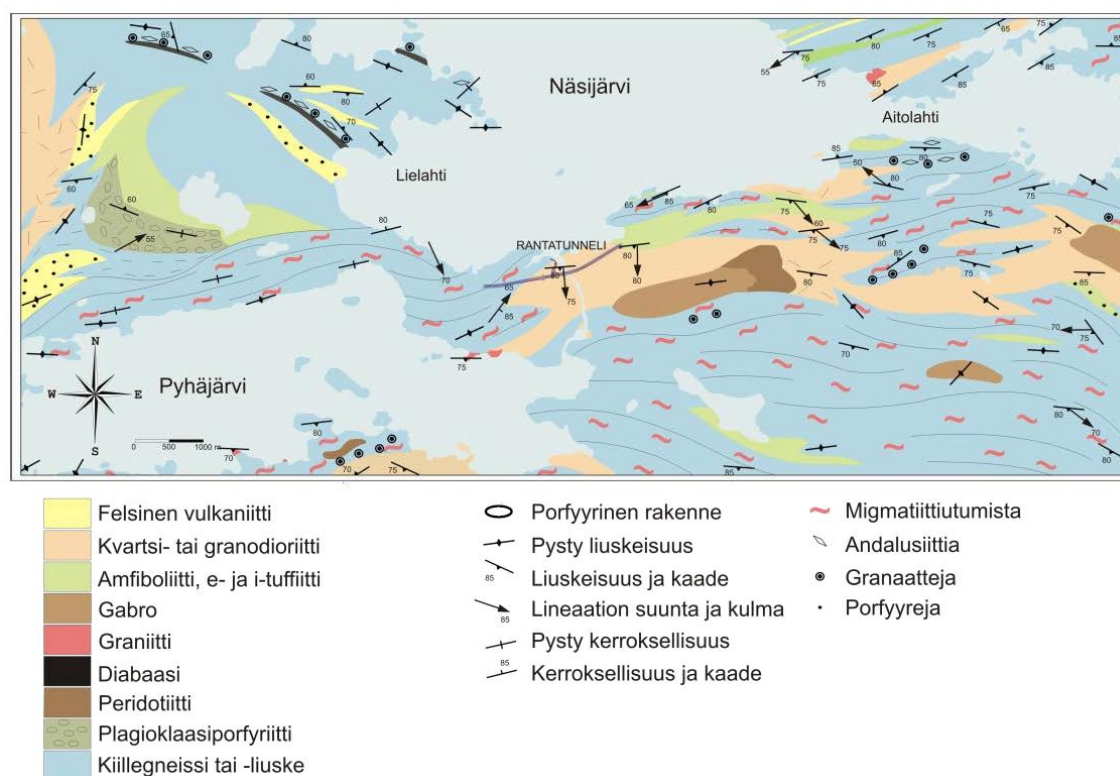
Pirkanmaan migmatiittialue koostuu pääosin turbidiittisyntyisistä metapsammiiteista ja tonaliittijuovaisista migmatiiteista. Mustaliuskeita esiintyy Tampereen liuskevyöhykettä enemmän (Kähkönen 2005, s. 365). Tampereen liuskevyöhykkeen ja Pirkanmaan migmatiittialueen välinen raja on paikoin terävä siirrosraja, joka on selvästi näkyvissä esimerkiksi Aitolahdessa (Nironen 1989; Lahtinen et al. 2009, s. 313 mukaan). Toisinaan taas migmatiitit vaihtuvat Tampereen liuskevyöhykkeen alemman metamorfoosiasteen kivilajeihin vähitellen, mikä on näkyvissä esimerkiksi Tampereen lounaispuolella (Kilpeläinen 1998; Lahtinen et al. 2009, s. 313 mukaan). Pirkanmaan migmatiittialueella esiintyy myös erilaisia magmakivilajeja, joista yleisimmin granodioriitteja (Lahtinen et al. 2009, s. 315). Sen sijaan mafisia ja ultramafisia vulkaanisia kivilajeja esiintyy vain vähän, mutta niiden koostumus edustaa tyypillisesti rikastuneita valtamerten keskiselänteiden (E-MORB, engl. Enriched Mid Ocean Ridge Basalts) sekä laattojen sisäisiä basaltteja (WPB, engl. Within Plate Basalts) (Lahtinen et al. 2009, s. 315).

Pirkanmaan migmatiittialueen kivilajit edustavat korkeamman asteen metamorfoosifasiesta verrattuna Tampereen liuskevyöhykkeeseen. Migmatiittialueen kallioperässä on havaittavissa useita deformaatiovaiheita, mutta paine- ja lämpötilaolot huipentuivat niistä ensimmäisen loppuvaiheessa noin 1,88 Ga sitten, jolloin paine oli noin 5 – 6 kbar ja lämpötila noin 670 °C (Kähkönen 1998, s. 215).

4.1.3 Tampereen rantatunnelin geologia

Tampereen rantatunneli sijoittuu GTK:n digitalisen kallioperäkartan perusteella kallioperägeologisessa lähiympäristössään Pirkanmaan migmatiittialueelle, jonka pohjoisrajana voidaan pitää Epilän hiertovyöhykettä Tampereen pohjoispuolella (Digitaalinen kallioperäkartta 1:200 000, GTK 2014). Tästä poiketen Rantatunnelin geologisessa selvityksessä Eroma & Nikkilä (2013, s. 6) ovat tulkinneet hankealueen osaksi Tampereen liuskevyöhykettä. Kallioperägeologisella terraanilla on merkitystä kallioperän arseenipitoisuuksien vertailuarvojen kannalta, koska Tampereen liuskevyöhyke ja Pirkanmaan migmatiittivyöhyke sijoittuvat GTK:n määrittelemässä arseeniprovinssijaossa osittain eri provinssihin.

Tampereen Rantatunnelin geologisessa selvityksessä (Eroma & Nikkilä 2013) käytetty kallioperäkartta on esitetty kuvassa 4.3. Kallioperäkarttaan liittyy kuitenkin epävarmuustekijöitä erityisesti Tampereen keskustan alueella. Suunnitteluvaiheen selvitysten perusteella Tampereen rantatunnelin kallioperä koostuu pääosin kiillegneissistä sekä migmatiittikiillegneissistä. Niiden mukaan pienemmässä mittakaavassa tavataan myös tonaliittigneissisiä, kvartsi-maasälpagneissisiä, tonaliittia, dioriittia sekä graniittia (Eroma & Nikkilä 2013, s. 7-9). Louhinnanaikaisessa rakennusgeologisessa kartoituksessa suurin osa hankealueesta tulkittiin kiillegneissiksi, mutta pääkivilajeina havaittiin myös migmatiittikiillegneissisiä, kvartsi-maasälpagneissisiä ja kiilleliusketta. Pieninä osueina kallioperästä esiintyi myös granodioriittia sekä karkearakeisia pegmatiitti- ja kvartsijuonia (Nevalainen & Hankiola 2015).



Kuva 4.3. Tampereen kallioperä.(muokattuna: Matisto 1977; lähteestä: Eroma & Nikkilä 2013, s. 6)

Arseenin keskimääräisiin pitoisuuksiin olennaisesti vaikuttavasta kivilajin metamorfoosiasteesta ei kallioperägeologisessa kartoituksessa ole tehty suoraa tulkintaa. Kartoituksen yhteydessä on kuitenkin havaittu korkeasta metamorfoosiasteesta indikoivista mineraaleista ainakin granaattia. (haastattelu 25.9.2015)

Hankealueen kallioperässä esiintyvistä kiisumineraaleista on hankkeen KAS-vaiheessa tehty erillinen selvitys (Nikkilä 2013, s. 3-5), jossa on tutkittu hankealueen kairasydännäytteistä kiisujen esiintymistä. Selvityksen perusteella Tampereen rantatunnelin kallioperässä kiisumineraaleista esiintyy lähinnä rikkikiisua, joka esiintyy pääosin rakotäyteenä ja paikoin myös pirotteena. Pitcairn et al. (2010, s. 1268) mukaan korkean metamorfoosiasteen kivilajeissa yleisin kiisumineraali on magneettikiisu, mikä on ristiriidassa rikkikiisuselvityksen kanssa. Magneettikiisun retrogradinen muuttuminen rikkikiisuksi on kuitenkin myös yleistä (Kawakami et al. 2006, s. 445; Pitcairn et al. 2010, s. 1269). Toisaalta kiisujen esiintyminen erityisesti rakopinnoilla tekee mahdolliseksi sen, että kiisumineraalit ovat muodostuneet vasta kallioperän myöhemmissä kehitysvaiheissa, jolloin myös rikkikiisun kiteytyminen on ollut mahdollista.

Rakomineraaleista arseenia tunnetusti rikastuu kiisumineraalien lisäksi erityisesti raudan oksihydroksideihin (ruoste). Hankkeen louhinnanaikaisessa rakennusgeologisessa kartoituksessa ruosteisia rakoja tavattiin varsin yleisesti. Arseenia adsorboivia savimineraaleja

on myös tavattu kohdealueen kallioperän raoissa. Vaikka rakopintojen täytemineraalit olisivatkin hyvin arseenipitoisia, tulee niiden vaikutus kokonaisuuteen arvioida tapauskohtaisesti (Nevalainen & Hankiola 2015). Mikäli esimerkiksi ruosteinen rakoilu on todella tiheää, voi niiden sisältämä arseeni nousta paikallisesti merkittäväksi. Todennäköisempi tilanne on kuitenkin se, että rakopintojen vaikutus voi näytteenotossa ylikorostua ja kivinäytteen määritetty arseenipitoisuus voi olla katkoa hyvin edustavaa pitoisuutta suurempi.

4.2 Pirkanmaan kallioperän geologiset kehitysvaiheet ja arseenipitoisuuden kehittyminen

Kohdealueen kallioperä, jonka tässä työssä katsotaan kuuluvan Pirkanmaan migmatiittivyöhykkeeseen, on geologisen historiansa aikana käynyt läpi useita kehitysvaiheita, joista osa on vaikuttanut olennaisesti myös arseenin esiintymiseen kallioperässä. Pirkanmaan kallioperän kehitysvaiheiden tutkimiseen on sovellettu laattatektonista mallia ja kallioperän kehitysvaiheet on pystytty selvittämään melko seikkaperäisesti, vaikka tulosten tulkintaan liittyykin epävarmuuksia ja ristiriitoja.

Kohdealueen kallioperästä suurin osa on kiillegneissia ja migmatiittikiillegneissia, jotka ovat alun perin kerrostuneet turbidiittiviuhkoina valtamerten pohjille. Näiden kivilajien syntyminen on osa liitteen 2 kuvissa 1 ja 2 esitettyä prosessia joka alkoi noin 1,93 Ga sitten. Noin 1,93 Ga sitten nykyisen Etelä-Suomen alueella sijainnut paleoproterozooninen Keitele-Bergslagen mikromannerlaatta alkoi repeytyä omiksi mikrolaatoikseen (Liite 2, kuva 1a.). Syntyneeseen repeämävyöhykkeeseen kerrostui Tampereen liuskevyöhykkeen vanhin (1,92 Ga) seuranto, vulkaaninen Haveri -muodostuma (Liite 2, kuva 1b). Repeytyminen jatkui ja pohjoisessa Lapin-Savon vuorijonon rapautuminen aiheutti massiivista turbidiittien sedimentaatiota repeämävyöhykkeen merialtaassa muodostaen nykyisen Tampereen liuskealueen ja Pirkanmaan migmatiittivyöhykkeen grauvakat (Liite 2, kuva 1c). Lopulta Keiteleen ja Bergslagenin mikrolaattojen välinen meriallas alkoi umpeutua noin 1,90 Ga sitten synnyttäen kaarivulkanismin ja siten valtaosan Tampereen liuskevyöhykkeen vulkaniiteista. Kaarivulkanismin rapautumisen seurauksena mereen kerrostuviin turbidiitteihin sekoittui myös vulkaanista ainesta, mikä käy ilmi Pirkanmaan migmatiittialueen ja Tampereen liuskevyöhykkeen nuorimmista seurannoista (Liite 2, kuva 1d). (Lahtinen et al. 2009, s. 331-333)

Näin syntyneet nykyisen Pirkanmaan migmatiittivyöhykkeen grauvakat olivat todennäköisesti nykyisiä metamofoituneita jäänteitään arseenipitoisempia. Merenpohjan sedimentit toimivat yleensä arseeninieluina ja niistä muodostuneiden kivilajien arseenipitoisuus on maankuoren keskiarvoa suurempi. Modernit syvänmeren savisyntyiset sedimentit sisältävät Henken (2009, s. 122-123) mukaan keskimäärin 13 mg kg^{-1} arseenia, mutta

vaihtelua esiintyy paljon (4 – 60 mg kg⁻¹). Todennäköistä on että myös Pirkanmaan migmatiittivyöhykkeen grauvakat ovat kerrostumisensa jälkeen sisältäneet arseenia ainakin saman suuruusluokan pitoisuuksina.

Seuraava merkittävä kehitysvaihe Pirkanmaan migmatiittivyöhykkeen ja Tampereen liuskevyöhykkeen geologisessa kehityksessä tapahtui Fennisen orogeenin (1,89 – 1,87 Ga) aikana. Merellisen kuoren subduktio Keiteleen mikrolaatan alle pysähtyi noin 1,89 Ga sitten, jolloin kasvavan puristuksen seurauksena Pirkanmaan migmatiittivyöhykkeen kivilajit deformatuivat ja migmatisoituivat. Tämä pohjois-etelä-suuntainen deformaatio huipentui noin 1,88 Ga sitten, jolloin myös migmatiittivyöhykkeen kivilajien metamorfoosi oli voimakkaimmillaan. (Lahtinen et al. 2005, s. 508)

Metamorfoosin aikana Pirkanmaan migmatiittivyöhykkeen sedimentäärisiin kivilajeihin intrudoitui granitoidisia, mafisia ja intermediäärisiä (1,89 Ga) sekä tonaliittisia (1,88 Ga) intrusioita (Kilpeläinen 1998, s. 17-116; Kuikka 2014, s. 15). Vaikka pääosa intrusioista on syntynyt edellä mainituissa vaiheissa, myös nuorempia intrusioita alueella tunnetaan. Osan alueen granitoidisista, mafisista ja intermediäärisistä intrusioista tiedetään olevan arseenipitoisia (Lahtinen 1996, s. 81-87). Syynä magmojen tavallista korkeampiin arseenipitoisuuksiin pidetään sedimentääristä alkuperää olevan arseenipitoisen aineksen assimilaatiota intrusoiden magmoihin (Lahtinen 1996, s. 81-87)

Metamorfoosi on todennäköisesti aiheuttanut merkittävää orogeenisten fluidien tuotantoa ja arseenin paikallista rikastumista muualle kallioperään näiden kuljettamana. Näin ollen suurin osa migmatiittialueen sedimentäärisistä kivilajeista on todennäköisesti köyhtynyt arseenista. On kuitenkin mahdollista, että arseenin ja esimerkiksi kullan rikastumista on tapahtunut paikallisesti esimerkiksi hiertovyöhykkeissä. Svekofennisen orogeenin monivaiheinen kehityshistoria mahdollistaa arseenin rikastumisen myös kallioperän myöhemmissä kehitysvaiheissa. Koska alueella esiintyy myös intrusiivisia kivilajeja, rikastumista on voinut tapahtua myös magmaattista alkuperää olevan fluiditoiminnan seurauksena.

4.3 Tunnettuja arseenin rikastumistapoja Pirkanmaan kallioperässä

Pirkanmaan kallioperän arseenipitoisuutta on tutkittu melko kattavasti sen jälkeen, kun eteläisen Pirkanmaan arseenianomalia havaittiin Suomen moreenigeokemiallisessa (Kollonen et al. 1992) kartoituksessa. Koska arseenin tiedetään olevan kullan seuralaisalkuaine, tietoa arseenin paikallisesta rikastumisesta kallioperässä voidaan saada myös tarkastelemalla tutkimustietoa Pirkanmaan kallioperän tutkituista malmiaiheista.

Arseenin paikallisella rikastumisella Pirkanmaan kalliopohjavesiin tiedetään olevan vahva tektoninen kontrolli (Juntunen et al. 2004, s. 120). Yksi ensimmäisistä Pirkanmaalla havaituista arseenianomaliaista Tampereen lounaispuolella sijaitseva luode-

kaakko -suuntainen arseenianomalia (liite 3, kuva 1), jonka leveys on noin 20 km ja pituus 60 km (Ruskeeniemi et al. 2007, s. 502). Anomalian yhteydessä on havaittu myös useita kultaesiintymiä (Kärkkäinen et al. 2012, s. 25). Syytä anomalian synnylle ei tällä hetkellä tunneta eikä arseenipitoisuuksille ole havaittu korrelaatiota alueen litologisista piirteistä, vaan arseeni esiintyy kivilajista ja nykyisistä murrosvyöhykkeistä riippumattomana (Ruskeeniemi et al. 2007, s. 502; Kärkkäinen et al. 2012, s. 25). Kuikka (2014, s. 90) pitää kuitenkin mahdollisena, että anomalia olisi syntynyt noin 1,8 Ga sitten magmaattisen tai metamorfisen fluiditoiminnan rikastaessa arseenia ja kultaa saman ikäisiin tai vanhempiin hiertovyöhykkeisiin. Teoriaa tukee havainto, että eteläisen Suomen orogeeniset kultaesiintymät sijaitsevat pääosin luode-kaakko -suuntaisissa hiertovyöhykkeissä (Kuikka 2014, s. 90).

4.3.1 Arseenin esiintyminen kultaesiintymien yhteydessä

Arseenin esiintymisestä Pirkanmaan kultaesiintymissä löytyy hyvin tuoretta tutkimustietoa. Kuikka (2014) on tutkinut epigeneettisiä kultaesiintymiä Tampereen lounaispuolelta noin 15 km päässä hankealueesta. Tutkimuskohteiden kivilajiseurue on hyvin samankaltainen Tampereen rantatunnelin kallioperän kanssa. Tutkituissa esiintymissä on kullan lisäksi arseenia paikoin jopa useita painoprosentteja. Merkittävin arseenimineraali on arseenikiisu, joka esiintyy pääosin hydrotermisesti muuttuneessa kiillegneississä piroteena. (Kuikka 2014, s. 9-29)

Eilun ja Lahtisen (2004, s. 39) mukaan arseenipitoisissa orogeenisissä kultaesiintymissä merkittävänä piirteenä on niiden ympäristöön muodostuva arseenianomalia, jossa kallioperän arseenipitoisuus on kohonnut. Koska nämä esiintymät ovat tyypillisesti syntyneet siirros- tai hiertovyöhykkeisiin, myös anomalia on tektonisten rakenteiden kontrolloima, jolloin kohonneita arseenipitoisuuksia voi esiintyä kilometrienkin päässä varsinaisesta esiintymästä. Sen sijaan kohtisuoraan esiintymän tektonisesta rakenteesta poispäin siirryttäessä palautuu kallioperän arseenipitoisuus yleensä taustapitoisuuden tasolle jo muutamien kymmenien metrien matkalla. (Eilu & Lahtinen 2004, s. 39)

4.3.2 Arseenin esiintyminen malmitumattomassa kallioperässä

Pirkanmaan kallioperän arseenipitoisuuksia on tutkittu ASROCKS-hankkeessa. Hankkeen selvityksessä ”*ASROCKS-hankkeen selvitys Pirkanmaan kallioperän arseenipitoisuuksista kalliokiviaineksen tuotantoon kaavailluilla alueilla*” tutkittiin kuningasvesiliukoiset arseenipitoisuudet 180 kallioperänäytteestä eteläisen Pirkanmaan alueella. Näytteet oli otettu aikaisemmassa GTK:n POSKI-projektissa sekä ASROCKS-hankkeen aikana. Lisäaineistona käytettiin myös GTK:n litokemian aineistoa. (Hatakka et al. 2014, s. 1-5)

Pirkanmaan kallioperä ja siten myös Tampereen rantatunnelin hankealue sijoittuu Arseeniprovinssi 4:n eli nk. Etelä-Pirkanmaan ja Hämeen arseeniprovinssin alueelle. Hankealueen pohjoispuolella Arseeniprovinssi 4 rajautuu Etelä-Suomen arseeniprovinssiin eli Arseeniprovinssi 1:een. Raja on hieman pohjoisempaa kuin Pirkanmaan migmatiittialueen ja Tampereen liuskevyöhykkeen raja. Arseeniprovinssi 4 on itse asiassa Arseeniprovinssi 1:n subprovinssi, jossa moreenin arseenipitoisuudet ovat tyypillisesti poikkeuksellisen korkeat. (Hatakka et al. 2010, s. 23; GTK:n taustapitoisuusrekisteri 2014)

5 ARSEENIN YMPÄRISTÖANALYTIIKKAA

5.1 Näytteenottomenetelmiä

Kun valitaan näytteenottomenetelmiä kalliorakennushankkeen toteutusvaiheen aikaiseen ympäristöseurantaan, joudutaan useimmiten sovittamaan yhteen hankkeen eri osapuolien tarpeet, edustavan ympäristönäytteenoton tavoitteet sekä kustannustehokkuus. Seuranta-näytteenotto on säännöllistä, eikä se saisi vaikuttaa kohtuuttomasti rakennushankkeen normaaliin tuotantorytmiin. Näytteenotto on lisäksi toteutettava työturvallisuus huomioi-den

Kalliorakennushankkeessa työympäristö asettaa omat vaatimuksensa näytteenotolle. Tuotannon aikataulu on useimmiten tiukka, jolloin sopivan näytteenottoajankohdan löytäminen edellyttää yhteistyötä hankkeen toteuttajaosapuolen kanssa. Kalliorakennus-hankkeen työympäristö sisältää työturvallisuuden kannalta tavanomaisesta rakennus-hankkeesta poikkeavia seikkoja, jotka tulee huomioida jo näytteenottoa suunniteltaessa. Varsinkin tunneliympäristössä tulee huomioida turvallisen tunnelityöskentelyn vaati-mukset sekä näytteenoton onnistumisen kannalta olennaiset tekijät.

5.1.1 Näytteenottosuunnitelma

Ennen varsinaisen näytteenoton aloittamista tulee laatia näytteenottosuunnitelma, jolla varmistetaan näytteiden edustavuus. Näytteenottosuunnitelmassa tulisi Lehtinen et al. (2014, s. 38-39) mukaan ilmetä ainakin seuraavat asiat:

- Näytteenoton tavoitteet
- Näytteenottopaikat ja -ajankohdat
- Näytteenottomenetelmät
- Näytteiden käsittely, kuljetus ja varastointi
- Käytettävät analyttiset menetelmät
- Näytteenoton laadunvarmistus
- Tulosten käsittely ja raportointi

Erityistä huomiota on käytettävä näytteenoton tavoitteiden asettamiseen, jotta sopivat näytteenotto- ja analyysimenetelmät voidaan valita perustellusti (Lehtinen et al. 2014, s. 39-40). Esimerkiksi suunnitteluvaiheessa halutaan usein tietoa kallioperän keskimääräi-sistä arseenipitoisuuksista, jolloin näytteiden valikoiminen tehdään erilaisin perustein kuin toteutusvaiheessa, jossa tavoitteena voi olla pistemäisen tiedon kerääminen.

Toinen erityishuomiota vaativa näytteenottosuunnitelman kohta on näytteenoton laadunvarmistus. Laadunvarmistusmenetelmillä varmistetaan, että saadut tulokset vastaavat näytteenotolle määritettyjä tavoitteita. Tavallisimmin näytteenoton laadunvarmistus tehdään laadunvarmistusnäytteillä. Esimerkiksi kallioperänäytteitä otettaessa tulisi ASROCKS-hankkeen suositusten mukaan ottaa rinnakkaisnäytteitä vähintään 5 % näytteiden kokonaismäärästä. (Lehtinen et al. 2014, s. 39)

5.1.2 Kallioperänäytteet

Kallioperänäytteitä voidaan ASROCKS-hankkeen suositusten mukaan ottaa lohkenäytteinä suoraan kalliosta, paineilmaporakaluston tuottamasta porasoijasta sekä hankkeessa erikseen kehitetyllä poravasaranäytteenottomenetelmällä. Sen sijaan näytteenottoa vesihuuhtelua käyttävän poralaitteiston tuottamasta kivilietteestä ei suositella, koska huuhteluvesi lajittelee kiviaineksen ja voi lisäksi kontaminoida näytteen. Kaikki näytteet tulisi suositusten mukaan ottaa kokoomanäytteinä, joihin tulee vähintään 3 – 5 osanäytettä. Näytteet tulisi ottaa sellaisista kalliokohdista, joissa kiviaines ei ole päässyt rapautumaan. (Hatakka et al. 2013, s. 9-11; Lehtinen et al. 2014, s. 39-40)

Porasoijanäytteiden ja kiviläytteen arseenipitoisuudet olivat ASROCKS-hankkeen tutkimusten mukaan vertailukelpoisia silloin, kun analysoitava kivilaji oli tasalaatuista. Mikäli kivilajissa esiintyy erityispiirteitä, kuten hieroja, juonia, sulkeumia ja rakoja, eivät lohkenäyte ja porasoijanäyte anna enää välttämättä keskenään vertailukelpoisia tuloksia. Tutkimustulosten mukaan porasoijanäytteillä saadaan tällaisissa tapauksissa tasaisempia pitoisuustuloksia. (Lehtinen et al. 2014, s. 39-40)

5.1.3 Vesinäytteet

Pinta- ja pohjavesien laadun louhinnanaikaisessa tarkkailussa tarkastellaan toiminnasta aiheutuvia ympäristöpäästöjä vertaamalla toiminnanaikaisia vesinäytteitä ennakkoselvitysten perusteella muodostettuun lähtötilannearvioon. Pintavesinäytteitä voidaan ottaa esimerkiksi ojista, puroista ja lammikoista. Kalliorakennushankkeessa on syytä tarkkailla esimerkiksi tunnelista poispumpattavan veden arseenipitoisuutta, erityisesti jos vedet puretaan sellaisenaan hulevesiojaan tai sadevesiviemäriin. Pohjavesinäytteitä puolestaan otetaan esimerkiksi kalliopohjaveden tarkkailuputkista ja porakaivoista. (Lehtinen et al. 2014, s. 39-40)

Tavallisimmin vesinäytteistä määritetään analyttisesti vain liukoisia arseenipitoisuuksia, mutta toisinaan voi olla tarpeen määrittää myös veden sisältämän kokonaisarseenin pitoisuus. Erityistä syytä arseenin kokonaispitoisuuden määrittämiselle on kohteissa, joissa vedessä havaitaan silmämääräisesti esimerkiksi rautasaostumia, joihin arseenia voi mahdollisesti olla pidättyneenä. Myös suuri orgaanisen aineksen määrä tai pelkistävät redox-

olosuhteet voivat antaa aihetta arseenin kokonaispitoisuuden määrittämiselle. (Lehtinen et al. 2014, s. 46)

5.2 Arseenipitoisuuksien tutkiminen kallioperänäytteistä

Arseenipitoisuuksien mittaamiseen kallioperänäytteistä geokemiallisissa tutkimuksissa voidaan käyttää useita menetelmiä. Menetelmät voidaan jakaa karkeasti kahteen ryhmään: Todellisiin kokonaispitoisuusmenetelmiin sekä selektiivisiin uuttomenetelmiin. Todellisia kokonaispitoisuusmenetelmiä ovat röntgenfluoresenssimenetelmä sekä totaaliuuttomenetelmä, jossa geologinen näyte liuotetaan kokonaisuudessaan uuttoliuokseen. Selektiivisissä menetelmissä vain osa arseenista liukenee. Liuoksen arseenipitoisuus analysoimalla voidaan laskea alkuperäisen kiinteän näytteen arseenipitoisuus. Toisinaan kokonaispitoisuusmenetelmiksi arseenin osalta lasketaan myös ns. pseudototaaliuuttomenetelmät, kuten kuningasvesiuutto, vaikka kyseessä onkin todellisuudessa selektiivinen uuttomenetelmä.

Selektiivisillä uuttomenetelmillä pyritään selvittämään erilaisissa olosuhteissa liukenevien pitoisuuskomponenttien osuutta kokonaispitoisuudesta. Osa selektiivisistä uuttoista, kuten kuningasvesiuutto, antaa arseenipitoisuuksia, jotka vastaavat hyvin kiviinäytteen todellista kokonaispitoisuutta (Lehtinen et al. 2014, s. 48). Arseenin liukoisuutta voidaan tutkia useilla selektiivisillä uuttomenetelmillä, joista osa on ns. heikkouuttomenetelmiä ja osa ns. liukoisuustestejä. Heikkouuttomenetelmiä käyttämällä voidaan arvioida, kuinka suuri osa kiviaineksen sisältämästä arseenista on esimerkiksi kasvien käytettävissä (esim. ammoniumasetaatti-EDTA -uutto) tai sitoutuneena rautasaostumiin (ammoniummoksalaatti-uutto) (Tarvainen et al. 2014, s. 3). Liukoisuustesteillä taas pyritään jäljittelemään materiaalin todellisia liukoisuusominaisuuksia ympäristössä (Kuusela-Lahtinen et al. 2012, s. 10). Liukoisuustestien tulosten avulla voidaan arvioida kiviaineksen pitkän aikavälin liukoisuusominaisuuksia erilaisilla liuos-kiintoainesuhteilla (L/S, engl. Liquid to solid ratio), joiden tarkoituksena on mallintaa maakerroksen läpi suotautuvaa vettä tietyn aikavälin kuluessa. Kaikissa uuttomenetelmissä uuttoliuoksen arseenipitoisuus mitataan erillisellä analyttisellä menetelmällä, kuten induktiivisesti kytkettyä plasmaa hyödyntävillä tekniikoilla, joista kerrotaan tarkemmin luvussa 5.2.4 (Heikkinen et al. 2007, s. 11).

Yleisimpiä menetelmiä arseenin kokonaispitoisuuden määrittämiseen ovat alkuaineanalyysi röntgenfluoresenssimenetelmällä sekä kuningasvesiliukoisten pitoisuuksien määrittäminen. Tavallisesti kallioperänäytteiden analyysituloksia vertaillaan haitta-aineiden osalta pilaantuneiden maiden kynnys- ja ohjearvoihin sekä maaperän taustapitoisuuksiin, jotka perustuvat kuningasvesiliukoisiin pitoisuuksiin (Lehtinen et al. 2014 s.48). Useimmiten rakennushankkeiden esiselvitysvaiheessa tutkitaankin kuningasvesiliukoisia pitoisuuksia ja viranomaiset edellyttävät luvitusvaiheessa tämän menetelmän käyttöä.

5.2.1 Röntgenfluoresenssi (XRF)

Röntgenfluoresenssimenetelmässä (XRF, engl. X-Ray Fluorescence) näytteen alkuainekoostumusta tutkitaan röntgensäteilyn avulla. Röntgenfluoresenssimenetelmällä tutkitut pitoisuudet ovat alkuaineiden todellisia kokonaispitoisuuksia. Menetelmää voidaan soveltaa kiinteiden näytteiden sekä nesteiden analysoimiseen. Menetelmässä näytteen atomeja ionisoidaan röntgensäteilyllä, jolloin niiden alimpien energiatasojen elektronit virittyvät eli poistuvat atomiytimen sähkömagneettisesta vaikutuspiiristä. Tämän viritystilän purkautuessa emittoituu karakteristista säteilyä, jonka fotonien aallonpituudet ovat yksilöllisiä jokaiselle alkuaineelle. Emittoituneen säteilyn intensiteetti mitataan sopivalla röntgenspektrometrillä eri aallonpituuksilla, minkä perusteella lasketaan näytteen alkuainekoostumus. Laskennassa tehdään tyypillisesti erilaisia näytematriisikohtaisia korjauksia. Tavallisesti menetelmällä voidaan havaita näytteen alkuainekoostumus jaksollisen järjestelmän alkuaineille natriumista uraaniin. Saavutettava havaitsemisraja on tyypillisesti luokkaa 10 mg kg^{-1} . Menetelmän etuna on näytteen säilyminen ehjänä analyysin aikana, jolloin analyysi voidaan toistaa samalle näytteelle myöhemmin ja tietyillä näytteenvalmistelutavoilla samaa näytettä voidaan käyttää myös muihin analyysihin. (Potts 2003, s. 1)

XRF-näytteiden valmisteluun on useita eri tapoja. Kiinteitä metalli- ja lejeerinkinäytteitä voidaan analysoida sellaisenaan. Jauhemaisista kiinteistä näytteistä voidaan valmistella puristettuja pellettinäytteitä tai vaihtoehtoisesti jauhenäyte voidaan analysoida muovisessa nätekupissa sopivan näytefilmin, esimerkiksi polyeteenikalvon, läpi (Beckhoff et al. 2006, s. 422). Jauhenäytteestä voidaan sopivan juoksutteen kanssa myös sulattaa korkeassa lämpötilassa lasimainen sulatenäyte, joka voidaan analysoida näytteen jäähtyttyä. (Potts 2003, s. 2)

Röntgenfluoresenssispektrometrejä on kahta päätyyppiä ja niiden erona on näytteestä emittoituneen karakteristisen säteilyn mittaukseen käytettävän detektorin rakenne (Brouver 2003, s. 21). Aallonpituusdispersiivinen (WD-XRF, engl. Wavelength dispersive x-ray fluorescence) röntgenspektrometri edustaa vanhempaa mittaustekniikkaa. Menetelmässä näytteestä emittoitunut karakteristinen säteily johdetaan diffraktiokiteelle, josta röntgensäde taittuu aallonpituutensa mukaan eri suuntiin. Taittuneen röntgensäteiden intensiteetti analysoidaan detektorilla. Diffraktiokidettä kääntämällä voidaan määrittää detektorille saapuvan röntgensäteilyn aallonpituus (Brouver 2003, s. 25). Energiadisersiivinen (ED-XRF, engl. Energy dispersive x-ray fluorescence) mittaustapa on menetelmänä uudempi. Energiadisersiivisen röntgenspektrometrin detektori pystyy analysoimaan näytteestä emittoituneen säteilyn energian suoraan, jolloin diffraktiokidettä ei tarvita. (Brouver 2003, s. 22)

Viime vuosina markkinoille on tullut myös lukuisia erilaisia kannettavia röntgenfluoresenssispektrometrejä (FP-XRF, engl. Field-portable X-ray fluorescence). Näiden kannettavien röntgenfluoresenssispektrometrien kehitys on ollut nopeaa ja ne ovat löytäneetkin käyttäjäkuntansa niin viranomaisten kuin yksityisten toimijoiden keskuudessa. Laitteiden kilpailukykyiset määritysrajat ja tarkkuus mahdollistavat haitta-ainemetallien ja -puoli-metallien nopean analysoinnin jo kentällä in situ- ja on site -olosuhteissa. (Parsons et al. 2013, s. 1213-1214)

5.2.2 Totaaliuutot

Toinen arseenin todellisia kokonaispitoisuuksia tuottava analyttinen menetelmä perustuu jauhetun kivinäytteen täydelliseen kemialliseen hajottamiseen sopivalla uuttoliuoksella ja uuttoliuoksen arseenipitoisuuden analysoimiseen. Tavallisimmin totaaliuutoissa käytetään fluorivetyhappoa sellaisenaan tai yhdessä toisen hapon kanssa, jolloin myös silikaattimineraalit hajoavat. Toinen totaaliuuttomenetelmä perustuu näytteen sulattamiseen sopivan juoksutteen kanssa, jonka jälkeen lasimainen sulate voidaan liuottaa suolatai typpihappoon. Menetelmä soveltuu myös sellaisille näytteille, jotka sisältävät vaikealiukoisia refraktorisia mineraaleja, kuten kromiittia. (Kahelin & Kallio 2004, s. 24; Davidson 2013, s. 106-107)

Fluorivetyhappo on tappavan myrkyllistä ja sen käyttö vaatii huomattavat varotoimet. Koska fluorivetyhappo syövyttää myös lasia, täytyy käsittelyssä käyttää esimerkiksi HDPE-astioita (HDPE, engl. High Density Polyethylene). Myös fluorivetyhaposta nousevat höyryt ovat erittäin syövyttäviä, jolloin kemikaalin käsittelyssä käytettyjen veto-kaappien korroosiokestävyydestä täytyy varmistua. Uuttoa tekevän henkilöstön on käytettävä riittävää suojavarustusta ja saatavilla täytyy olla kalsiumglukonaattigeeliä ensiavuksi iheroiskeille. Mittavista erityisjärjestelyistä johtuen totaaliuutto fluorivetyhappolla on kallista ja aikaa vievää. (Davidson 2013, s. 106-107; Käyttöturvallisuustiedote: Fluorivetyhappo 40% Suprapur® 2015)

5.2.3 Pseudototaaliuutot – kuningasvesiuutto

Ympäristögeokemiassa totaaliuuttoa käytännöllisempää on useimmiten tutkia arseenipitoisuuden osalta vain sellaisia pitoisuusfraktioita, jotka voivat mobilisoida kiviaineksesta. Niukkaliukoisten silikaattimineraalien hilaan sitoutunut arseeni voidaan olettaa pysyväksi. Sen sijaan sulfidimineraalit voivat rapautua ilmakehän hapelle sekä maaperän vedelle ja mikrobitoiminnalle altistuessaan, jolloin niihin sitoutunut arseeni voi teoriassa äärimmäisissä olosuhteissa vapautua kokonaan. (Heikkinen et al. 2007, s. 11; Niskavaara 1995, s. 168)

Arseenin äärimmäistä mobilisoitumiskykyistä pitoisuutta tutkitaan yleensä kuningasvesiuutolla, jossa jauhetun kivinäytteen kuningasvesiliukoiset mineraalifaasit hajotetaan

käyttäen 90 °C kuningasvettä (AR, lat. aqua regia) eli väkevän suola- ja typpihapon seosta. Sulfidien lisäksi kuningasvesiuutossa liukenevat herkkäliukoiset suolat, karbonaatit, rauta- sekä mangaanisaostumat, osa kiilteistä (biotiitti) sekä savimineraalit. Silikaattimineraaleista maasälvät, amfibolit ja pyrokseenit eivät hajoa kuningasvesiuutossa, mutta niiden pinnoilta voi liueta mineraalien pääkomponentteja etsautumalla. Uutossa liukenevan arseenin määrän oletetaan vastaavan kiviaineksesta äärimmäisessä tilanteessa liukenevaa maksimipitoisuutta. Heikkoliukoisiin silikaattimineraaleihin sitoutunutta arseenia pidetään usein merkityksettömän vähäisenä suhteessa sulfidifaaseihin sitoutuneen arseenin määrään, joten kuningasvesiuutolla saatuja arseenipitoisuuksia pidetään lähes todellisina kokonaispitoisuuksina. (Niskavaara 1995, s. 167-168; Räisänen et al. 2002, s. 10; Kahelin & Kallio 2004, s. 24; Heikkinen et al. 2007, s. 11; Davidson 2013, s. 107-108)

5.2.4 Uttoliuoksen arseenipitoisuuden määrittäminen

Kaikki uuttomenetelmät perustuvat uuttoliuoksen pitoisuusmäärittämisestä johdettaviin kiintoaineen pitoisuuksiin. Uttoliuoksen arseenipitoisuuden määrittämiseksi on olemassa useita eri menetelmiä, joista nykyisin tavallisimmin käytettyjä ovat induktiivisesti kytketty plasma-atomiemissiospektrometria (ICP-AES, engl. Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy) sekä induktiivisesti kytketty plasmamassaspektrometria (ICP-MS, engl. Inductively coupled plasma mass spectrometry). Nesteiden arseenipitoisuuksia on mahdollista määrittää myös röntgenfluoresenssi- (XRF) sekä atomiabsorptiospektrometrisillä (AAS, engl. atomic absorption spectrometry) menetelmillä. (Kahelin & Kallio 2004, s. 22-23)

ICP-AES- ja ICP-MS -menetelmissä näyte atomisoidaan sumuttamalla se induktiivisesti kytkettyyn plasmaan. Plasmana käytetään yleensä ionisoitua argonkaasua, jota ylläpidetään voimakkaalla magneettikentällä. Plasman korkea lämpötila (5000–10 000 K) virittää näyteliuoksen atomit ja ionit korkeammalle energiatasolle. ICP-AES -menetelmä perustuu viritystilojen purkautuessa emittoituvan spektrin analysointiin. Spektrin alkuaineet tunnistetaan niiden aallonpituuksien avulla ja pitoisuudet määritetään viivojen intensiteeteistä. ICP-MS -menetelmä taas perustuu plasmassa muodostuvien ionien tunnistamiseen massa-varaus-suhteen perusteella. Molemmissa menetelmissä voidaan analysoida samanaikaisesti useita eri alkuaineita. Menetelmää käytetään myös vesinäytteiden pitoisuusmäärittäykseen. (Kahelin & Kallio 2004, s. 23)

5.3 Arseeniriskin hallinnassa käytettyjä menetelmiä muissa kalliorakennushankkeissa

Vaikka kallioperän luontaisen arseenin aiheuttamat riskit kalliorakennushankkeissa on tunnistettu jo Suomessa, ei ulkomailta löydy montaa vastaavaa kalliorakennuskohdetta, joiden aiheuttamaa arseeniriskinarviointia olisi julkisesti dokumentoitu. Suomessa vas-

taavaa louheen arseenipitoisuuden arviointia on tehty Tampereella kalliorakennushankkeessa kerran aiemminkin P-Hämpin yhteydessä, mutta selvitys on rajoittunut suunnitteluvaiheeseen (Lampinen & Laine 2009). Maailmanlaajuisesti löytyy kuitenkin muutamia esimerkkejä, joissa tunnelihankkeesta louhitun kiviaineksen luontaisen arseenin pitoisuuksia ja käyttäytymistä louheen läjityksen aikana on selvitetty.

5.3.1 Japanin tunnelikohteet

Mittavimmin tunnelihankkeessa louhitun arseenipitoisen kiviaineksen aiheuttamia riskejä on tutkittu Japanissa. Tutkimusten kohteena on ollut useita tunnelihankkeita, joissa louhittavaa kiviainesta on tarkoitus käyttää lähinnä teiden rakenteissa ja maatyöissä (Tabelin et al. 2014b, s. 621) sekä tarvittaessa sijoittaa kaatopaikalle (Hattori et al. 2003; Igarashi et al. 2008, s. 192 mukaan). Tutkittavina kivilajeina on ollut hydrotermisesti muuttuneita tuliperäisiä kivilajeja, joihin arseenia on rikastunut pääosin fluiditoiminnan seurauksena, sekä merellistä alkuperää olevia sedimenttikivilajeja (Igarashi et al. 2008, s. 192; Tabelin et al. 2012a, s. 18; Tabelin et al. 2012b, s. 2301; Tabelin et al. 2014a, s. 245; Tabelin et al. 2014b, s. 621; Tamoto et al. 2015, s. 61).

Tutkimuksissa on keskitytty erityisesti arseenin liukoisuuskäyttäytymisen tutkimiseen. Louhitun kiviaineksen liukoisuuskäyttäytymistä läjitysalueilla on tutkittu lukuisilla erilaisilla selektiivisillä uutoilla sekä liukoisuuskokeilla, joissa on tutkittu useiden geokemiallisten olosuhteiden vaikutuksia arseenin liukoisuuteen louheesta. Lisäksi tutkimuksissa on kartoitettu menetelmiä, joilla arseenin liukenevuutta louheesta voidaan vähentää sekä tarvittaessa hyödyntää läjitysalueen rakenteita arseenin pidättämiseen. Merkittävimpiä arseenin liukenemiseen vaikuttavia tekijöitä olivat tutkimusten mukaan pH- ja redox -olosuhteet, suotautuvan veden viipymä, sekä erilaiset adsorptio- ja saostumisilmiöt. Sedimenttärisissä kivilajeissa havaittiin sekä lyhyen että pitkän aikavälin liukenemista, jotka vapauttivat arseenia liukoisuuskokeissa. (Igarashi et al. 2008, s. 192-198; Tabelin et al. 2014a, s. 251-252; Tabelin et al. 2014b, s. 628-629)

Tutkimusten perusteella arseenipitoisen louheen suotoveteen päätyvää arseenia voidaan pidättää parhaiten yhdistetyllä neutralointi- ja adsorptiomenetelmällä. Louheen sijoittamiseksi kehitettiin menetelmä, jossa rakennuspaikalta saatavaa osittain rapautunutta vulkaanista tuhkaa käytettiin hyväksi louheen sijoituspaikan pohjarakenteessa. Menetelmässä kiisupitoisen louheen puskurikapasiteettia lisätään kalsiumkarbonaatilla ja louheen pohjaosaan rakennetaan reaktiivisen seinämän kaltainen rakenne vulkaanisesta tuhkasta tai muusta sopivasta materiaalista. Lisätyn puskurikemikaalin tarkoitus on pitää suodoksen pH neutraalilla alueella, jolloin liuennut arseeni pidättyy pohjakerroksen tuhkaan tehokkaasti. Tutkimuksissa myöhemmin tehtyjen läpivirtauskokeiden perusteella reaktiivisen seinämän kyky pidättää arseenia ei kuitenkaan ollut kovinkaan pitkäaikainen. (Tatsuhara et al. 2012, s. 77-84; Tabelin et al. 2014c, s. 164-172)

5.3.2 Katzembergin tunneli Saksassa

Arseenipitoisen tunnelilouheen riskinhallintaa on tehty myös saksalaisessa rautatiehankkeessa. Katzembergin rautatietunneli on osa Karlsruhen ja Baselin välistä rautatieosuutta. Tunnelin pituus on noin 9 400 m ja se läpäisee useita geologisia kivilajiyksiköitä. Pääosin tunnelin kallioperä koostuu jurakautisista kalkkikivistä sekä tertiäärikauden sedimenttikivilajeista, kuten savi- ja hiekkakivistä sekä konglomeraateista. Erityisesti tertiäärikauden sedimenteissä havaittiin kohonneita arseenipitoisuuksia (mediaani 21 mg kg^{-1} , maksimi 263 mg kg^{-1}) jo suunnitteluvaiheessa. (Haid & Hammer 2009, s. 643-645, 650)

Tunnelista louhittu kiviaines käytettiin kokonaisuudessaan läheisen kivilouhimon täyttöön, jolloin kiviaineksen ympäristökelpoisuus täytyi varmistaa. Tunneli louhittiin täysperäporauksena ja louhittuun kiviainekseen lisättiin stabilointiainetta. Lietteeksi muutettu kiviaines kalkittiin ja kuljetettiin suoraan kivilouhimon täyttöön kuljetinlinjastolla. Louhintavaiheessa syntyvän kiviaineksen arseenipitoisuutta tarkkailtiin ottamalla kuljetinlinjastolta näytteitä säännöllisin väliajoin. Näytteistä analysoitujen arseenipitoisuuksien perusteella muodostettiin kokonaiskuva louhitun kiviaineksen arseenipitoisuuksista. Ennen tunnelin valmistumista louhoksen täyttöön porattiin vielä erilliset tutkimusreiät, joista otettujen näytteiden arseenipitoisuus tutkittiin. Ympäristöviranomaisen on vaatinut kohteessa vain arseenipitoisuuden seurannan ja tarkan tiedon läjitäysalueen arseenipitoisuudesta rakenteen eri osissa. Kiviainestäytön kairauksissa ei havaittu vettä läpäiseviä kerroksia, joten täytön kemiallinen ja fysikaalinen stabiliteetti katsottiin saavutetuksi. Alueella jatketaan kuitenkin pohjaveden pinnan seuranta. (Haid & Hammer 2009, s. 647-651)

5.3.3 P-Hämppi

Tampereella on arvioitu kalliorakennushankkeessa syntyvän louheen arseeniriskiä yhdessä aikaisemmassa kalliorakennushankkeessa. Tampereen keskustan alapuolelle rakennetun P-Hämpin suunnitteluvaiheessa tutkittiin kohdealueen kallioperän arseenipitoisuuksia sekä arseenin liukoisuuksia. Tutkimusten pohjalta on laadittu selvitys louheen mahdollisesti sisältämistä haitallisista aineista ja niiden vaikutuksesta louheen jatkokäyttöön. Hankealueen kallioperästä on otettu yhteensä 19 kairasydännäytettä, joista on tutkittu arseenipitoisuus XRF-menetelmällä sekä arseenin liukoisuus synteettisellä sadevesiutolla. Uuttoliuoksen arseenipitoisuus on määritetty ICP-MS -tekniikalla. (Lampinen & Laine 2009, s. 3-11)

Kaikissa tutkituissa kallionäytteissä arseenipitoisuus on ollut alle XRF-menetelmän määrittämissä (30 mg kg^{-1}). Sen sijaan synteettisellä sadevesiutolla saatuja liukoisen arseenin pitoisuuksia on tulkittu virheellisesti vertaamalla niitä pilaantuneen maan kokonaispitoisuuden kynnysarvoihin, jotka määritetään kuningasvesiliukoisina pitoisuuksina. Näyt-

teistä olisi pitänyt määrittää kuningasvesiliukoiset arseenipitoisuudet, jotta tulokset olisi-
vat olleet vertailukelpoisia suhteessa viitearvoihin. Myös XRF-menetelmällä määritettyjä
kokonaispitoisuuksia olisi voitu verrata viitearvoihin, mutta menetelmän määrittäysraja (30
mg kg⁻¹) on suurempi kuin käytetyt viitearvot. Vertailun perusteella on tultu johtopäätök-
seen, ettei arseeni aiheuta esteitä louheen jatkokäytölle. (Lampinen & Laine 2009)

5.4 Tutkimukseen valittavat menetelmät

Arseeniriskinhallinnassa käytettävät viitearvot perustuvat arseenin pitoisuuksiin määri-
tettynä kuningasvesiliukoisina pitoisuuksina. Analyysiaika AR+ICP-MS -menetelmällä
on kuitenkin pitkä (päiviä – viikkoja) esikäsittelyineen. Louheen sijoittamisen kannalta
on kuitenkin olennaista että tieto kallioperän mahdollisesti kohonneesta arseenipitoisuu-
desta saadaan mahdollisimman nopeasti. Näin ollen Tampereen Rantatunneli -hank-
keessa louhinnanaikainen arseenipitoisuuden seuranta on päätetty toteuttaa seuraamalla
kiisumineraalien esiintymistä silmämääräisesti. Hankealueen kallioperä koostuu pääosin
korkean metamorfoosiasteen kiillegneissistä ja migmatiitista, joissa kiisumineraalit ovat
todennäköisesti köyhtyneet arseenista. Myös suunnitteluvaiheen arseenipitoisuusmääri-
tykset tukevat tätä hypoteesia. Arseenin paikallista rikastumista esimerkiksi muinaisiin
hietovyöhykkeisiin ja rakopinnoille on voinut kuitenkin tapahtua, joten arseenipitoisuu-
den seuranta analyttisen kemian keinoin on perusteltua.

Kallioperän arseenipitoisuuden seuranta kuningasvesiliukoisina pitoisuuksina ei siis tule
kyseeseen pitkän analyysiajan takia. Näin ollen päätettiin kokeilla röntgenfluoresenssi-
menetelmän soveltuvuutta louhinnanaikaiseen arseenipitoisuuden seurantaan. Menetel-
män soveltuvuutta testataan sekä tavanomaisella laboratorioröntgenfluoresenssispektro-
metrillä että kenttämittarilla. Tutkimuksessa selvitetään vielä tarkemmin valitun menetel-
män teoreettista taustaa, jotta tarvittavat analyttiset seikat osataan ottaa näytteiden ana-
lyysivaiheessa huomioon. Kenttämittarimenetelmällä määritettyjä pitoisuuksia verrataan
referenssimenetelmällä saatuihin pitoisuuksiin. Koska kaikki kallioperän arseenipitoisuu-
den viitearvot perustuvat kuningasvesiliukoisiin pitoisuuksiin, referenssimenetelmäksi
valittiin arseenipitoisuuden määrittäminen AR+ICP-MS -menetelmällä. Hankkeen toteu-
tusvaiheen aikana otetuista kallioperänäytteistä määritetään arseenipitoisuuksia ensin
kenttämittarilla, jonka jälkeen pitoisuudet määritetään sopivalle määrälle näytteitä myös
XRF- sekä AR+ICP-MS -menetelmillä.

6 XRF-ANALYTIIKAN TEORIA JA LAITTEISTO

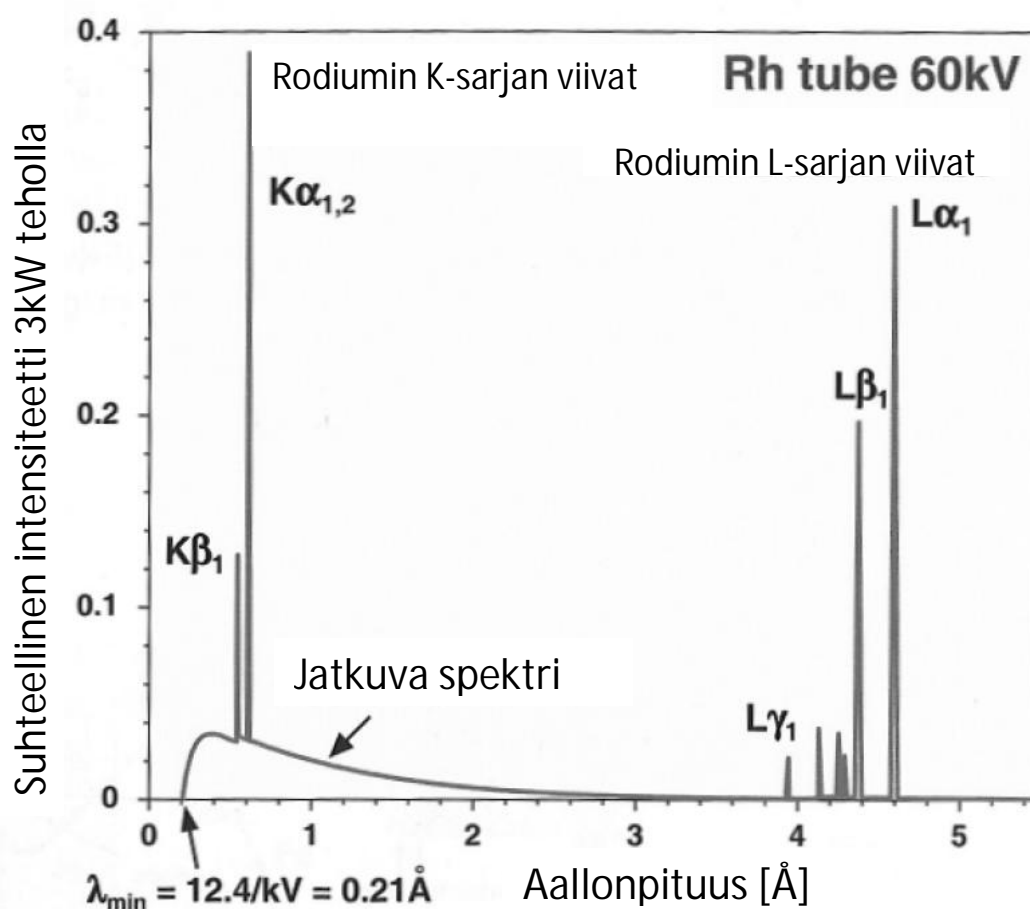
6.1 Röntgenfluoresenssin teoreettinen tausta

Röntgensäteet ovat sähkömagneettista säteilyä, jonka aallonpituusalue sijoittuu sähkömagneettisen säteilyn spektrissä ultraviolettisäteilyn ja gammasäteilyn väliin. Röntgensäteilyn aallonpituusalue on myös osittain päällekkäinen gammasäteilyn aallonpituusalueen kanssa eikä näiden kahden ero ole aina selkeä. Yleensä röntgensäteilyä pidetään sähkömagneettista säteilyä, joka syntyy elektronien törmätessä atomin ytimen ulkokehälle tai atomin elektronien energiatasojen tilanmuutoksissa. Gammasäteily taas on peräsin radioaktiivisen atomiytimen hajoamisesta. (Potts 2003, s. 3; Beckhoff et al. 2006, s. 33)

Kuten muutakin sähkömagneettista säteilyä, myös röntgensäteilyä syntyy, kun sähköisesti varautunut hiukkanen on kiihtyvässä liikkeessä. Kun atomia pommitetaan elektronisuihkulla, atomiin törmäävät elektronit vuorovaikuttavat atomin kanssa ja menettävät energiaansa useiden eri prosessien kautta. Suurin osa elektroneista siroaa elastisesti atomeista eri suuntiin, jolloin niiden liike-energia säilyy. Osa elektroneista kuitenkin päättyy atomin ytimen voimakkaaseen sähkökenttään, jolloin niiden liike-energia muuttuu ja energian säilymislain mukaan elektronin liike-energian muutos emittoituu fotonin energiana. Tällainen atomia elektroneilla pommitettaessa syntyvä, elektronien negatiivisesta kiihtyvyydestä johtuva röntgensäteily on spektriltään jatkuvaa ja siitä käytetään nimitystä Bremsstrahlung-säteily tai jarrutussäteily. Kuvasta 6.1 voidaan havaita, että tällaisella spektrillä on terävä minimiaallonpituus λ_{min} , joka vastaa atomiin törmäävän elektronin suurinta kineettistä energiaa E_{kin} kaavan 6.1 mukaisesti (Beckhoff et al. 2006, s. 33).

$$\lambda_{min} = \frac{c}{\nu_s} = \frac{ch}{E_{kin}} = \frac{1,24}{U}, \quad (6.1)$$

jossa c on valonnopeus tyhjiössä, ν_s on säteilyn taajuus, h on Planckin vakio ja U on kiihdytysjännite kilovolteina. Näin syntyvää säteilyä käytetään hyödyksi röntgensäteilyä tuotettaessa esimerkiksi röntgenputkessa, jonka anodilla syntyy jarrutussäteilyä. (Potts 2003, s. 6-7; Beckhoff et al. 2006, s. 33-37)



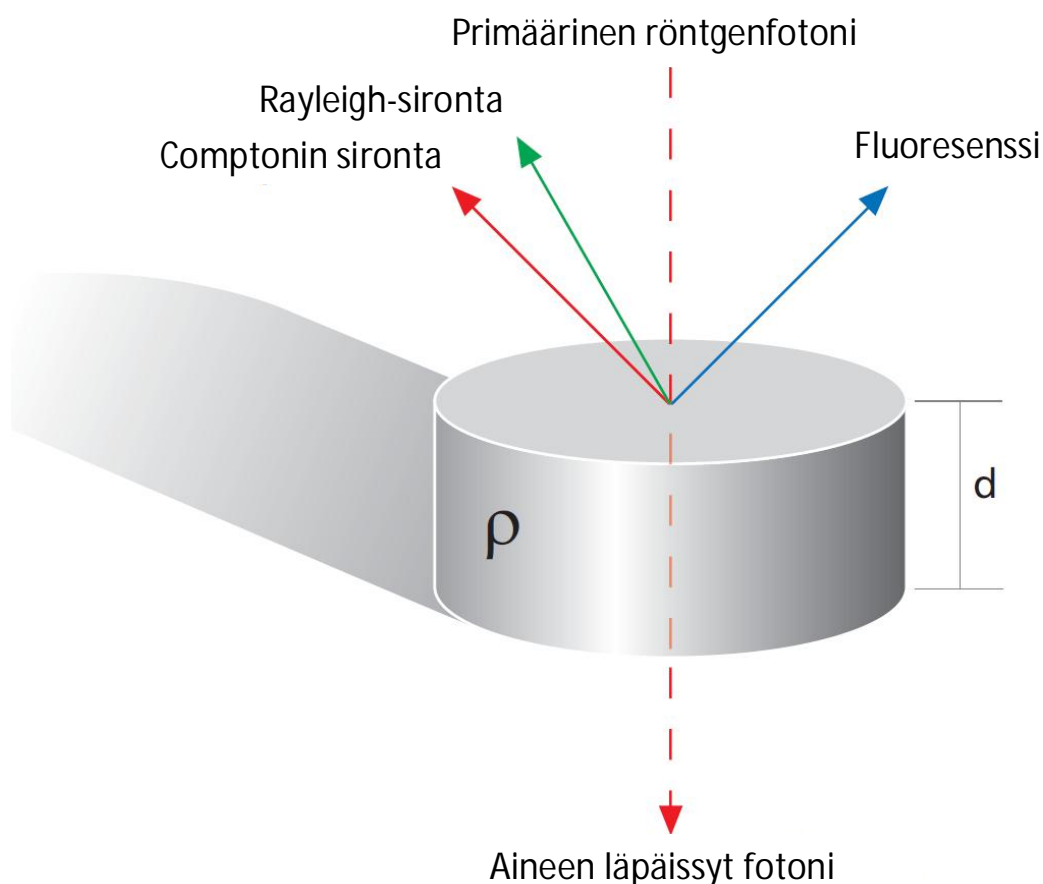
Kuva 6.1. Röntgenputken tyypillinen spektri. Putken anodimateriaalina on käytetty rodiumia. K-sarjan viivat liittyvät atomin sisimmän energiatason elektronien viritystilojen purkautumisiin, kun taas L-sarjan viivat syntyvät ulomman energiatason elektronien viritystiloista. (Willis & Duncan 2008; muokattu lähteestä Cooper 2011, s. 12)

Lisäksi atomia pommittavat elektronit vuorovaikuttavat atomin ydintä ympäröivän elektronipilven kanssa. Suurin osa elektroneista törmäilee atomin uloimpien energiatasojen elektronien kanssa menettäen vähitellen liike-energiaansa. Osa elektroneista kuitenkin törmää atomin sisemmillä energiatasoilla oleviin elektroneihin saaden ne irtoamaan ytimen vaikutuspiiristä, jolloin atomi ionisoituu. Tämä viritystila purkautuu, kun elektroni siirtyy ylemmältä energiatasolta alemmalle paikaten poistuneen elektronin aiheuttaman vajauksen. Prosessissa emittoituu fotoni, jonka energia vastaa näiden kahden energiatason välistä potentiaaliero. Näitä siirtymiä vastaavat fotonien energiat ovat alkuaine- ja energiatasokohtaisia, joten useimmilla alkuaineilla emittoituu useita fotoneita eri energioilla ja siten eri aallonpituuksilla. Syntynyttä röntgensäteilyä kutsutaan karakteristiseksi fluoresenssisäteilyksi. Röntgenputken anodin karakteristisen fluoresenssisäteilyn viivojen intensiteetti on verrannollinen kiihdytysjännitteen suuruuteen. (Potts 2003, s. 7; Beckhoff et al. 2006, s. 37)

Alkuaineen karakteristisen röntgenfluoresenssin aikaansaamiseksi voidaan käyttää myös sähkömagneettista säteilyä, jonka energia on riittävän suuri aikaansaamaan atomin virityksen. Mikäli alkuaineen tietyn atomiorbitaalin kanssa vuorovaikuttavan fotonin energia on suurempi kuin kyseisen orbitaalin ionisaatioenergia, on olemassa mahdollisuus, että fotoni absorboituu. Absorptiossa vapautuva fotonin energia riittää poistamaan elektronin atomiorbitaalilta jättäen atomin epävakaaseen viritystilaan. Ilmiö tunnetaan fyysikassa nimellä valosähköinen ilmiö. Koska atomit pyrkivät minimienergiatilaan, siirtyy ylemmältä atomiorbitaalilta lähes välittömästi elektroni täyttämään tämän sisemmän orbitaalin elektronivajauksen, jolloin energiatasojen välistä potentiaaliero vastaa fotoni emittoituu. Ilmiötä käsitellään tarkemmin seuraavissa kappaleissa. (Potts 2003, s.4)

6.2 Röntgensäteilyn vuorovaikutus aineen kanssa

Röntgensäteilyn vuorovaikutus aineen kanssa ilmenee kolmella päämekanismilla: Röntgenfluoresenssina, Comptonin sirontana ja Rayleigh-sirontana. Kolme päävuorovaikutustapaa on esitetty kuvassa 6.2, josta ilmenee myös, että osa röntgensäteilystä läpäisee aineen vuorovaikuttamatta sen kanssa lainkaan. Röntgenfluoresenssissa osa säteilyn energiasta absorboituu ja vapautuu taas fluoresenssisäteilyn energiana. Röntgensäteilyn sirontaan voi liittyä sekä energian absorboitumista että fotonin energian säilymistä. (Brouwer 2003, s. 10)



Kuva 6.2. Röntgensäteilyn vuorovaikutus aineen kanssa (muokattu lähteestä: Brouwer 2003, s. 11)

6.2.1 Röntgensäteilyn vaimeneminen aineessa

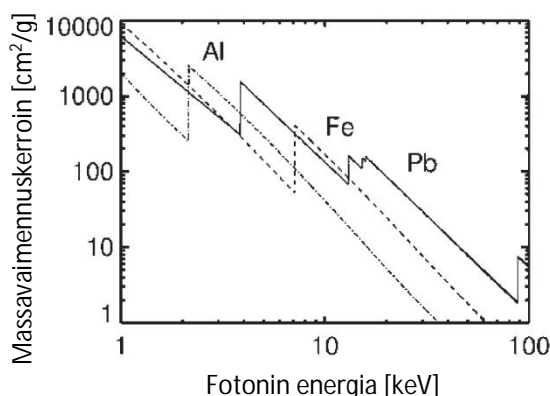
Kun röntgensäde kulkee aineen läpi, osa fotoneista absorboituu tai siroaa alkuperäiseltä reitiltään edellä mainituin mekanismein. Näin ollen ainekerroksen läpäisseen röntgensäteilyn intensiteetti on alkuperäiseen säteilyyn verrattuna vaimentunut. Kun ainekerroksen paksuus d ja tiheys ρ sekä alkuperäisen säteilyn intensiteetti I_0 tunnetaan, voidaan kerroksen läpäisseen säteilyn intensiteetti I laskea kaavalla 6.2, joka tunnetaan paremmin nimellä Lambert-Beerin laki (Janssens 2004, s. 131; Beckhoff et al. 2006, s. 313):

$$I = I_0 e^{-\mu \rho d}, \quad (6.2)$$

jossa μ on materiaalin massavaimennuskerroin ja sen yksikkö on $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$. Toisinaan aineille ilmoitetaan massavaimennuskertoimen μ ja tiheyden ρ tulo, josta käytetään nimitystä matkavaimennuskerroin μ_L ja sen yksikkö on tavallisesti m^{-1} : (Janssens 2004, s. 132; Beckhoff et al. 2006, s. 313-314)

$$\mu_L = \mu \rho \quad (6.3)$$

Kuvassa 6.3 on esitettyä muutamien alkuaineiden massavaimennuskertoimia fotonin energian funktiona. Kuvasta voidaan havaita, että massavaimennuskertoimen on kääntäen verrannollinen säteilyn energiaan. Jokaisella alkuaineella on kuitenkin havaittavissa epäjatkuvuuskohtia, joissa massavaimennuskertoimen nousee äkillisesti siirryttäessä suuremman energian säteilyyn. Nämä epäjatkuvuuskohdat ovat tulosäteilyn energian raja-arvoja, joilla valosähköisen ilmiön mukainen säteilyn absorptio tulee mahdolliseksi atomin sisemmältä energiatasolta, jonka elektronit ovat edellistä energiatasoa tiukemmin sitoutuneet. (Janssens 2004, s. 132)



Kuva 6.3. Muutamien alkuaineiden massavaimennuskertoimen riippuvuus säteilyn energiasta. Kuvassa esitetyt alkuaineet ovat alumiini (tiheä katkoviiva), rauta (katkoviiva) sekä lyijy (yhtenäinen viiva). (muokattu lähteestä: Janssens 2004, s.132)

Mikäli röntgensäteilyn kanssa vuorovaikuttaa ainematriisi, esimerkiksi lejeerinki, joka koostuu useammasta kuin yhdestä alkuaineesta, röntgensäteilyn massavaimennuskertoimen laskennassa käytetään massapainotettua keskiarvoa. Matriisille M , joka koostuu n määrästä alkuainetta, massavaimennuskertoimen voidaan laskea kaavalla 6.4:

$$\mu(M) = \sum_{i=1}^n w_i \mu_i, \quad (6.4)$$

jossa w_i on alkuaineen massaosuus matriisista ja μ_i on alkuaineen massavaimennuskertoimen. Koska röntgensäteilyn vaimeneminen aineessa vaikuttaa sekä primääri- että fluoressissäteilyyn, on laskennallisella massavaimennuskertoimella tärkeä rooli kvantitatiivisessa röntgenfluoresenssitutkimuksessa. Jotta laitteistolla havaitun fluoressissäteilyn intensiteetti voitaisiin yhdistää oikeaan alkuainepitoisuuteen näytteessä, on säteilyn vaimeneminen näyttemateriaalissa otettava huomioon. (Janssens 2004, s. 132; Beckhoff et al. 2006, s. 315)

Kuten aikaisemmin kuvasta 6.2 voidaan havaita, aiheutuu röntgensäteilyn intensiteetin vaimeneminen ainetta läpäistäessä usean eri ilmiön yhteisvaikutuksesta. Röntgensäteilyn aallonpituusalueella alkuaineen massavaimennuskertoimen μ_i voidaankin jakaa tekijöihin kaavan 6.5 mukaisesti:

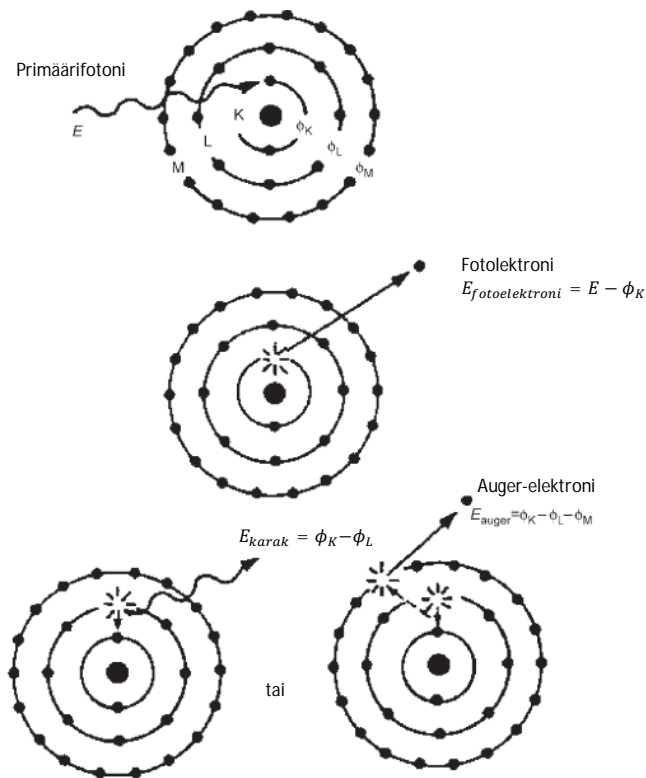
$$\mu_i = \tau_i + \sigma_i, \quad (6.5)$$

jossa τ_i on valosähköisestä ilmiöstä aiheutuva massavaimennuskertoimen komponentti ja σ_i on sirontailmiöistä aiheutuva massavaimennuskertoimen komponentti. (Janssens 2004, s.132; Beckhoff et al. 2006, s. 313)

6.2.2 Valosähköinen ilmiö ja röntgenfluoresenssi

Valosähköisessä ilmiössä röntgensäteilyn fotonin energia absorboituu täydellisesti, kun yksi atomin sisempien energiatasojen elektroneista irtoaa atomiytimen vaikutuspiiristä. Osa fotonin energiasta kuluu elektronin sitoutumisenergian ϕ voittamiseen ja jäljelle jäävä osuus muuttuu irtoavan elektronin kineettiseksi energiaksi. Vuorovaikutuksen seurauksena atomi jää epävakaaseen viritystilaan, koska yhdellä sen energiatasoista on elektronivajaus. Koska atomi pyrkii minimienergiatilaan, muodostuneen ionin viritystila purkautuu yhden elektronin siirtyessä ylemmältä energiatasolta täyttämään syntyneen vajan. (Janssens 2004, s. 132)

Koska prosessissa elektroni siirtyy suuremman potentiaalienergian energiatasolta matalamman energian tasolle, prosessissa vapautuu energiaa, jonka määrä vastaa näiden kahden energiatason välistä potentiaaliero (Potts 2003, s.4). Vapautuva energia emittoituu karakteristisena röntgenfluoresenssifotonina tai Auger-elektronina kuvan 6.4 mukaisesti (Janssens 2004, s. 132).



Kuva 6.4. Röntgenfluoresenssin syntymismekanismi. Kuvassa K-energiatason elektroni irtoaa ytimen vaikutuspiiristä primäärifotonin absorboituessa. Syntynyt viritystila purkautuu L-energiatason fotonin siirtyessä K-energiatasolle, jolloin emittoituu karakteristinen fotoni tai Auger-elektroni M-energiatasolta. (muokattu lähteestä: Janssens 2004, s. 134)

Kuvasta 6.4 käyvät ilmi röntgenfluoresenssifotonin ja Auger-elektronien energiat. Ytimen vaikutuspiiristä irronneen elektronin energia vastaa virittävän fotonin energian ja elektronin sitoutumisenergian erotusta kaavan 6.6 mukaisesti:

$$E_{\text{fotoelektroni}} = E - \phi_K, \quad (6.6)$$

jossa $E_{\text{fotoelektroni}}$ on irtoavan elektronin liike-energia, E on irrotustyön tekävän röntgenfotonin energia ja ϕ_K on atomin energiatason, tässä tapauksessa K-energiatason, elektronin sitoutumisenergia. Karakteristisen röntgenfluoresenssifotonin energia E_{karak} on esitetty kaavassa 6.7:

$$E_{\text{karak}} = \phi_K - \phi_L, \quad (6.7)$$

jossa ϕ_K on sisemmän energiatason sitoutumisenergia ja ϕ_L on ulomman energiatason sitoutumisenergia. Joillain alkuaineilla on mahdollista, että viritystilan purkautuessa emittoituu Auger-elektroni alkuperäistä elektronisiirtymää ulommalta energiatasolta. Ilmiö on tyypillistä erityisesti kevyemmille alkuaineille. Auger-elektronin liike-energia E_{auger} noudattaa yhtälöä 6.8:

$$E_{auger} = \phi_K - \phi_L - \phi_M, \quad (6.8)$$

jossa ϕ_K ja ϕ_L ovat alkuperäiseen elektronisiirtymään osallistuvien energiatasojen sitoutumisenergiat ja ϕ_M on sen energiatason sitoutumisenergia, jolta Auger-elektroni emittoituu. (Janssens 2004, s. 133)

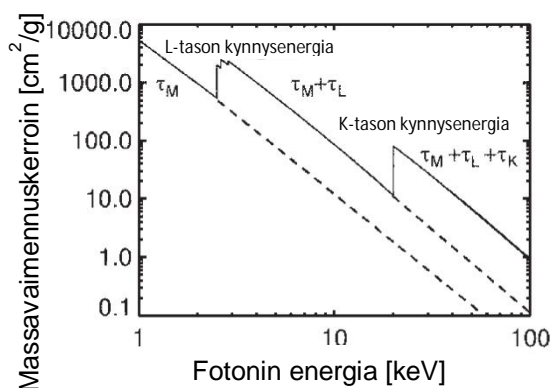
Röntgenfluoresenssin yhteydessä käytetään termiä fluoresenssituotto ω_K kuvaamaan emittoituvien karakterististen fotonien määrää suhteessa viritettyjen elektronien määrään. Kevyillä alkuaineilla, joiden järjestysluku on pienempi kuin 20, suurin osa K-energiatason viritystilan purkautumisista tapahtuu Auger-elektronien emissiolla, jolloin fluoresenssituotto on tyypillisesti $\omega_K < 0,2$. Raskaammilla alkuaineilla fluoresenssituotto on suurempi ($0,2 < \omega_K < 1,0$). (Brouver 2003, s. 13; Janssens 2004, s.133)

Valosähköinen ilmiö voi tapahtua ainoastaan silloin, kun irrotustyön tekävän röntgensäteilyn fotonin energia E on suurempi kuin irrotettavan elektronin sitoutumisenergia ϕ (Janssens 2004, s. 133; Brouver 2003, s. 12). Esimerkiksi arseenin tapauksessa röntgenfotoni, jonka energia on 15 keV, voi irrottaa arseeniatomista elektronin joko K-energiatasolta (11,867 keV) tai L-energiatasoilta (1,527 keV, 1,359 keV ja 1.323 keV) (Thompson et al. 2009, s. 1-3). Sen sijaan fotoni, jonka energia on 5 keV, voi irrottaa elektronin vain L-energiatasoilta (Janssens 2004, s. 133).

Tulosäteen energian ollessa riittävän suuri valosähköinen absorptio tapahtuu atomin kaikilla energiatasoilla, jolloin myös valosähköisestä ilmiöstä johtuva massavaimennuskertoimen komponentti voidaan jakaa orbitaali-kohtaisiin tekijöihin. Valosähköisen ilmiön massavaimennuskeroinkomponentti τ_i voidaan esittää kaavan 6.9 mukaisesti orbitaali-kohtaisina komponentteina:

$$\tau_i = \tau_{i,K} + (\tau_{i,L1} + \tau_{i,L2} + \tau_{i,L3}) + (\tau_{i,M1} + \dots + \tau_{i,M5}) + \dots, \quad (6.9)$$

jossa $\tau_{i,K}$ - $\tau_{i,M5}$ ovat kunkin orbitaalin aiheuttama komponentti massavaimennuskertoimeen (Janssens 2004, s.133). Perinteisesti kemiassa käytetyillä orbitaali-merkinnöillä tarkoittaa alaindeksin merkintä ”K” orbitaalia 1s, ”L1” orbitaalia 2s, ”L2” orbitaalia 2p_z jne. Kuvasta 6.5 voidaan havaita, kuinka tulosäteilyn energian noustessa valosähköisen ilmiön massavaimennuskeroinko pienenee, jolloin myös vähemmän fotoneja absorboituu. Kuvaajassa näkyvät epäjatkuvuuskohdat, joissa massavaimennuskeroinko nousee äkillisesti, ovat tulosäteilyn energian raja-arvoja, joilla sisemmän energiatason ionisoituminen tulee mahdolliseksi. Näin ollen tehokkain valosähköinen ilmiö saadaan aikaan tulosäteilyllä, jonka intensiteettimaksimin energia on vain hieman suurempi kuin K-energiatason ionisoitumisen kynnyksen energia. Säättämällä tulosäteilyn aallonpituutta määritettävälle alkuaineelle sopivaksi voidaan maksimoida näytteestä emittoitunut karakteristisen säteilyn intensiteetti, jolloin myös mittaus tarkentuu. (Janssens 2004, s.133-134)



Kuva 6.5. Molybdeenin valosähköinen massavaimennuskertoimen, josta ilmenevät myös K- ja L -energiatasojen absorptiokynnykset. (muokattu lähteestä: Janssens 2004, s. 135)

Koska valosähköisessä ilmiössä energiatasojen virittyminen tapahtuu kaikilla niillä energiatasoilla, joiden sitoutumisenergia on tulosäteilyn energiaa pienempi, röntgenfluoresenssissa muodostuu yleensä useita karakteristisia spektriviivoja. Näiden spektriviivojen erottamiseksi toisistaan on kehitetty kaksi päänimeämistapaa: Systemaattinen (IUPAC, engl. The International Union of Pure and Applied Chemistry) ja epäsystemaattinen (Siegbahn) (Janssens 2004, s. 135; Cooper 2011, s.7). Siegbahn-merkintätavassa ensimmäisenä ilmoitetaan alkuaineen kemiallinen merkki, seuraavana ionisoituva energiataso kirjaimella (K, L, M, ...) ja kolmantena kreikkalaisella aakkosella sekä numerolla alaindeksissä erotetaan eri viivat toisistaan (Cooper 2011, s. 7) suhteellisen intensiteetin perusteella (Brouwer 2003, s. 14). Johdonmukaisempaa on käyttää IUPAC-nimeämistapaa, josta ilmenevät elektronisiirtymään osallistuvat energiatasot. Taulukossa 6.1 on esitetty muutamia yleisimpiä fluoresenssispektrin viivoja eri nimeämistavoin nimettynä.

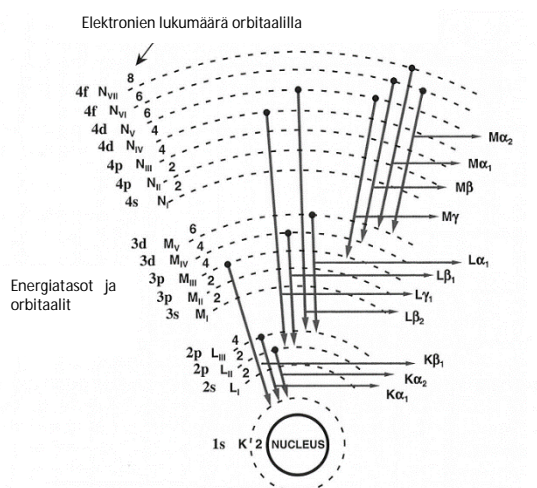
Taulukko 6.1. Tärkeimpien fluoresenssispektriviivojen nimet ja suhteelliset intensiteetit (Janssens 2004, s. 136)

Sarja	IUPAC	Siegbahn	Suhteellinen intensiteetti (sarjan sisällä)
K-sarja	K-L ₃	K _{α1}	100
	K-L ₂	K _{α2}	~50
	K-M ₃	K _{β1}	~17
	K-M ₂	K _{β2}	~8
L ₃ -sarja	L ₃ -M ₅	L _{α1}	100
	L ₃ -M ₄	L _{α2}	~10
	L ₃ -N _{5,4}	L _{β2,15}	~25
	L ₃ -M ₁	L _{γ2}	~5
	L ₃ -N ₁	L _{β6}	~1
L ₂ -sarja	L ₂ -M ₄	L _{β1}	100
	L ₂ -N ₄	L _{γ1}	~20
	L ₂ -M ₁	L _η	~3
	L ₂ -O ₁	L _{γ6}	~3
L ₁ -sarja	L ₁ -M ₃	L _{β3}	100
	L ₁ -M ₂	L _{β4}	~70
	L ₁ -N ₃	L _{γ3}	~30
	L ₁ -N ₂	L _{γ2}	~30
M-sarja	M ₅ -N ₇	M _{α1}	
	M ₅ -N ₆	M _{α2}	
	M ₅ -N ₆	M _β	

Elektronisiirtymät kaikkien energiatasojen välillä eivät ole mahdollisia. Ilmiö selittyy kvanttimekaniikan valintasäännöillä, joiden perusteella röntgenfluoresenssispektrissä havaitut viivat voidaan ennustaa. Kuvassa 6.6 on esitetty tyypillisimmät mahdolliset elektronisiirtymät eri energiatasojen välillä. Röntgensäteilyn alueella kvanttimekaniikka rajoittaa elektronin kvanttiluvun todennäköisiä muutoksia kaavan 6.10 ehtojen mukaisesti. Riittävän intensiteetin (todennäköisyyden) omaavat fluoresenssiviivat noudattavat ehtoa:

$$(\Delta j \in \{-1, 0, 1\}) \wedge (\Delta l \in \{-1, 1\}), \quad (6.10)$$

jossa Δj on elektronin kokonaiskulmaliikemäärän kvanttiluvun muutos ja Δl on sivukvanttiluvun muutos. Näin ollen voidaan selittää, miksi esimerkiksi siirtymä $K \leftarrow M1$ ei ole mahdollinen ($\Delta l = 0$). (Beckhoff et al. 2006, s. 316)



Kuva 6.6. Tyypillisimpiä röntgenfluoresenssispektrin elektronisiirtymiä (muokattu lähteestä: Willis & Duncan 2008)

6.2.3 Sirontailmiöt

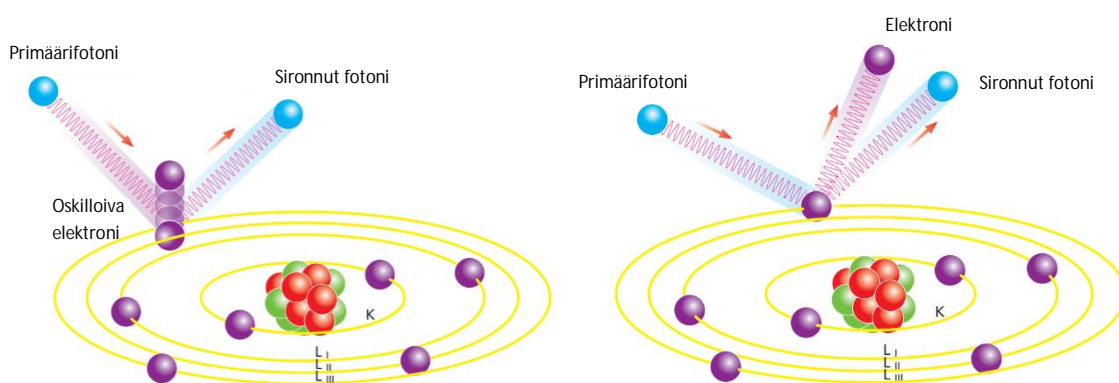
Sironta on röntgensäteilyn ja aineen vuorovaikutusta, jossa fotonin suunta muuttuu. Sirontailmiöitä tunnetaan kahta eri päätyyppiä: Koherenttia Rayleigh-sirontaa, jossa sironneen fotonin energia on sama kuin tulosäteilyn energia, sekä inkoherenttia Comptonin sirontaa, jossa sironneen fotonin energia on pienempi kuin tulosäteilyn energia. Toisinaan Rayleigh-sirontaa nimitetään myös elastiseksi sironnaksi ja Comptonin sirontaa inelastiseksi sironnaksi. (Potts 2003, s. 14; Janssens 2004, s. 137; Cooper 2011, s. 3)

Kaavassa 6.5 esiintynyt massavaimennuskertoimen sironnasta aiheutuva komponentti σ_i voidaan edelleen jakaa eri sirontailmiöistä aiheutuviin tekijöihin kaavan 6.11 mukaisesti:

$$\sigma_i = \sigma_{R,i} + \sigma_{C,i}, \quad (6.11)$$

jossa $\sigma_{R,i}$ on Rayleigh-sironnasta aiheutuva komponentti ja $\sigma_{C,i}$ on Comptonin sironnasta aiheutuva komponentti. (Janssens 2004, s. 137)

Rayleigh-sirannon syntyminen on yksinkertaistettuna esitetty kuvassa 6.7. Fotoni törmää atomin sisemmällä energiatasolla olevaan elektroniin, jolloin sen energia absorboituu elektronin energiaksi. Absorboitunut energia ei kuitenkaan ylitä elektronin sidosenergiaa, jolloin elektroni alkaa oskilloida, muttei poistu ytimen vaikutuspiiristä. Oskilloiva elektroni emittoi fotonin, jonka energia on sama kuin alkuperäisen fotonin. Koska fotonin energia on sama kuin tulosäteen energia, ilmenee sironta ulkoapäin havainnoidessa ikään kuin fotonin suunnanmuutoksena. (Brouwer 2003, s. 17; Potts 2003, s. 14)



Kuva 6.7. Rayleigh-sironnan syntyminen yksinkertaistettuna. (muokattu lähteestä: Brouwer 2003, s. 15)

Kuva 6.8. Comptonin sironnan syntyminen yksinkertaistettuna. (muokattu lähteestä: Brouwer 2003, s. 14)

Comptonin sirontaa taas syntyy kuvan 6.8 mukaisessa tilanteessa, jossa tulosäteen fotoni virittää elektronin atomin ulommalta energiatasolta, jolloin virittynyt elektroni irta-aa ytimen vaikutuspiiristä. Osa fotonin energiasta muuttuu elektronin liike-energiaksi ja sironneen fotonin energia on alkuperäiseen fotoniiin nähden pienentynyt. Se, kuinka suuri osa fotonin energiasta muuttuu elektronin liike-energiaksi E' , riippuu fotonin sirontakulmasta ψ ja tulosäteilyn energiasta E yhtälön 6.12 mukaisesti:

$$E' = \frac{E}{1 + \frac{E}{m_0 c^2} (1 - \cos \psi)}, \quad (6.12)$$

jossa m_0 on elektronin lepomassa ja c on valonnopeus tyhjiössä. (Potts 2003, s. 14; Janssens 2004, s. 138)

Comptonin sironnan ja Rayleigh-sironnan suhde riippuu alkuaineen järjestysluvusta. Kevyillä alkuaineilla on enemmän heikosti sitoutuneita elektroneja ulommilla energiatasoil- laan, jolloin Comptonin sironta on hallitseva ilmiö. Vastaavasti Rayleigh-sironnan osuus kasvaa merkittäväksi raskailla alkuaineilla. Kaikkein raskaimmilla alkuaineilla Comptonin sirontaa ei esiinny ollenkaan. (Brouwer 2003, s. 18; Cooper 2011, s. 3)

6.2.4 Matriisivaikutukset

Käytännön XRF-analytiikassa näytteestä poistuvan karakteristisen säteilyn intensiteetti riippuu tulosäteilyn ja mitattavan analyytin ominaisuuksien lisäksi myös matriisin ominaisuuksista. Matriisin ominaisuudet, kuten heterogeenisuus, partikkelikokojakauma ja pinnan epätasaisuus vaikuttavat merkittävästi analyytin pitoisuuden ja havaitun intensiteetin väliseen riippuvuuteen. (Cooper 2011, s. 25)

Röntgensäteilyn vuorovaikuttaessa aineen kanssa kaikki edellä mainitut säteilyn vuorovaikutusmekanismi- t tapahtuvat samanaikaisesti. Kun röntgensäteilyn ja aineen välinen

vuorovaikutus tapahtuu tulosäteilyn, esimerkiksi röntgenputken tuottaman primäärisen röntgensäteilyn vaikutuksesta, käytetään termiä primääriabsorptio (Cooper 2011, s. 25). Kun primääriabsorption seurauksena atomi virittyy, käytetään ilmiöstä nimitystä primäärivirittyminen tai suora virittyminen (Beckhoff et al. 2006, s. 317). Viritystilän purkauksessa syntyvä karakteristinen fluoresenssisäteily on näin ollen primääristä fluoresenssisäteilyä. Termi epäsuora virittyminen taas sisältää joukon erilaisia aineessa tapahtuvia virittymisilmiöitä, joita yhdistää se, ettei virittyminen tapahdu primäärisen röntgensäteilyn vaikutuksesta. Epäsuoraa virittymistä voi tapahtua primääristen fluoresenssifotonien, sironneiden fotonien tai vaihtoehtoisesti varautuneiden hiukkasten, kuten fotoelektronien tai Auger-elektronien vuorovaikuttaessa aineen atomien kanssa. Kun primäärisen fluoresenssifotonin energia riittää virittämään toisen matriisissa olevan alkuaineen elektroneja, puhutaan sekundäärisestä virittymisestä ja virittymisen purkauksessa vapautuu sekundääristä fluoresenssisäteilyä (Beckhoff et al. 2006, s. 322). Cooper käyttää sekundääriselle virittymiselle nimeä lisävirittyminen (Cooper 2011, s. 25).

Sekundäärinen virittyminen on erityisen voimakasta sellaisilla siirtymäryhmän alkuaineilla, joiden järjestysluvut eroavat kahdella toisistaan. Tyypillinen esimerkkimatriisi on ruostumaton teräs, joka koostuu pääosin raudasta, kromista ja nikkelistä. Mahdollisia sekundäärisiä virittymiä ovat esim. $\text{Fe} \rightarrow \text{Cr}$, $\text{Ni} \rightarrow \text{Cr}$ ja $\text{Ni} \rightarrow \text{Fe}$, mutta jopa tertiäärinen virittyminen $\text{Ni} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Cr}$ on mahdollista. Verrattuna havaittuun primääriseen fluoresenssisäteilyyn sekundäärinen fluoresenssisäteilyn intensiteetti voi olla jopa 30 % primäärifluoresenssin intensiteetistä. (Beckhoff et al. 2006, s. 322)

Näytteen alkuainekoostumuksen lisäksi näytteen fyysinen matriisi vaikuttaa fluoresenssisäteilyn vaimentumiseen ja voimistumiseen näytteen sisällä. XRF-analytiikka perustuu oletukseen, että näytteen pintakerros on absoluuttisen sileä, homogeeninen ja näytteen alkuaineet ovat tasaisesti jakautuneet näytemateriaalin sisällä (Cooper 2011, s. 25). Osalla näytetyypeistä ollaankin lähellä tätä tilannetta. XRF-analytiikassa yleisimmin käytettyjä näytematriiseja ovat kuitenkin erilaiset jauhenäytteet, jotka ovat rakenteeltaan heterogeenisiä ja niiden raekoko vaihtelee. Rakeisilla materiaaleilla myös näytteen pinta on epätasainen. Erityisesti luonnonmateriaaleilla, kuten jauhetuilla kiviläpänteillä, näytteen mineralogian sisäinen vaihtelu aiheuttaa lisäksi vaikeasti ennustettavia vaimenemis- ja korostumisilmiöitä (Cooper 2011, s. 25), koska eri mineraalien erisuuruiset massavaimennuskertoimet vaimentavat karakteristista säteilyä eri tavoin.

6.3 Röntgenfluoresenssimenetelmän kalibrointitavat ja matriisikorjaukset

Röntgenfluoresenssimenetelmän kvantitatiiviset sovellutukset perustuvat analysoitujen näytteiden röntgenfluoresenssispektrin mittaamiseen ja spektrin vertaamiseen tunnettujen referenssinäytteiden spektreihin (Rousseau et al. 1996, s. 179). Referenssinäytteiden

avulla muodostetaan regressio, jonka avulla mitattujen fluoresenssiivijojen intensiteetti voidaan yhdistää tunnettuun alkuainepitoisuuteen näytteessä. Yksinkertaisimmillaan mitatun fluoresenssiivian intensiteetin suhde näytteen sisältämään alkuainepitoisuuteen voidaan esittää yhtälön 6.13 avulla:

$$C_i = K_i I_i M_{is} , \quad (6.13)$$

jossa C_i on analyytin i konsentraatio näytteessä, K_i on regression kulmakerroin, I_i on mitatun fluoresenssiivian nettointensiteetti ja M_{is} on matriisivaikutusten korjauskerroin analyytillä i matriisissa s (Rousseau et al. 1996, s. 179). Matriisivaikutusten korjaamiseksi tai kompensoimiseksi voidaan Cooperin mukaan noudattaa seuraavia analytyttisiä strategioita (Cooper 2011, s. 22):

1. Matriisivaikutuksia ei korjata
2. Matriisivaikutukset minimoidaan laimentamalla tai standardin lisäyksellä
3. Matriisivaikutukset kompensoidaan sisäisen standardin avulla
4. Matriisivaikutukset korjataan matemaattisesti korjausalgoritmin avulla

Kun kalibroinnin pitoisuusalue on pieni ja absorptio- ja lisäviritysilmiöt ovat vakaat, voidaan matriisikorjaus jättää tekemättä (Cooper 2011, s. 22) tai matriisivaikutusten korjauskerroin M_{is} voidaan olettaa vakioksi, jolloin yhtälö 6.13 pelkistyy yhtälössä 6.14 esitettyyn muotoon (Rousseau et al. 1996, s. 179):

$$C_i = (K_i M_{is}) = K_i' I_i , \quad (6.14)$$

jossa K_i ja M_{is} yhdistetään kulmakertoimeksi K_i' . Yleensä näin muodostetut kalibrointisuorat esitetään yhtälön 6.15 muodossa:

$$I_i = \frac{1}{K_i'} C_i , \quad (6.15)$$

jolloin suoran graafisessa esityksessä I_i on pystyakselilla ja C_i on vaaka-akselilla (Rousseau et al. 1996, s. 180). Useimmat analyysiohjelmistot tuottavat kalibrointisuorat juuri tässä muodossa.

6.3.1 Laimennusmenetelmä

Matriisivaikutuksia voidaan pienentää menetelmällä, jossa näytteeseen lisätään sopivaa laimenninta. Menetelmää käytetään usein sulatenäytteiden valmistelussa, jolloin käytävä laimennin on esimerkiksi litiumtetraboraattia. Menetelmä pyrkii ainoastaan vähentämään matriisivaikutusten aiheuttamaa hajontaa tuloksissa. Teoriassa matriisivaikutukset voidaan eliminoida näytteestä kokonaan laimentamalla näytettä hyvin suurella määrällä laimenninta, mutta samaan aikaan menetelmän herkkyys alkuaineelle pienenee huo-

mattavasti. Sopivaa laimennussuhdetta ja laimentimen valintaa tehtäessä onkin löydettävä kompromissi sopivan matriisikorjauksen ja pienentyneen herkkyyden välillä. Laimennusmenetelmä sopii parhaiten liuosnäytteille, mutta sitä voidaan soveltaa myös sulatennäytteille. (Beckhoff et al. 2006, s. 362-363; Cooper 2011, s. 22, 58)

6.3.2 Standardin lisäysmenetelmä

Laimennusmenetelmän vastakohtana voidaan käyttää standardin lisäysmenetelmää, jossa näytesarjaan lisätään määritettävää analyyttiä. Tällöin muodostetaan lineaarinen regressiosuora yhtälön 6.16 mukaisesti:

$$C_i - \Delta C_i = K_i(I_i + \Delta I_i) \quad (6.16)$$

jossa ΔC_i on lisätyn analyytin konsentraatio ja summa $I_i + \Delta I_i$ mitataan suoraan näytteestä. Näin ollen C_i voidaan ratkaista graafisesti muodostetun suoran ja konsentraatioakselin leikkauspisteestä. Lisäksi ratkaisu voidaan laskea yhtälöryhmän avulla hyödyntäen yhtälöitä 6.13 ja 6.16 sekä olettaen että termi M_{is} on 1. Näin ollen menetelmä soveltuu vain lyhyille kalibrointiväleille ja pienille matriisivaikutusten vaihtelulle. (de Vries & Vrebos 2002, s. 32; Beckhoff et al. 2006, s. 361-362)

6.3.3 Sisäisen standardin menetelmä

Sisäisen standardin menetelmässä matriisivaikutukset kompensoidaan sopivaa sisäistä standardia käyttäen. Menetelmässä sarjaan näytteitä sekä referenssimateriaaleihin lisätään sopivaa sisäistä standardialkuainetta tai yhdistettä tunnettu pitoisuus. Lisätty standardi ei saisi sisältää analyyttiä edes pieninä pitoisuuksina, koska muutoin tuloksissa esiintyy systemaattista virhettä. Lisätyllä standardilla tulisi olla kuitenkin vähintään yksi karakteristinen viiva lähellä mitattavan analyytin viivaa, jolloin niiden absorptio- ja lisävirityskäyttäytyminen näytteessä on samankaltaista. Standardin fluoresenssiviivan tulisi olla intensiteetiltään myös riittävän suuri. Tällöin yhtälö 6.13 pätee myös sisäiselle standardille s yhtälön 6.17 mukaisesti:

$$C_s = K_s I_s M_s, \quad (6.17)$$

jossa C_s on standardin konsentraatio näytteessä, K_s on standardin regression kulmakerroin, I_s on standardin karakteristisen fluoresenssiviivan nettointensiteetti ja M_s on matriisivaikutusten korjauskerroin standardille s . Kun yhtälö 6.13 jaetaan yhtälöllä 6.17, saadaan yhtälön 6.18 mukainen suhde mitatuille intensiteeteille:

$$\frac{I_i}{I_s} = \frac{K_s M_s}{K_i M_{is} C_s} C_i, \quad (6.18)$$

jolloin oikein valitulla sisäisellä standardilla saadaan tilanne, jossa M_{is} ja M_s vaihtelevat samankaltaisesti. Näin muodostuva suhdeluku M_s/M_{is} ei ole herkkä matriisivaikutusten

vaihteluille, jolloin sitä voidaan pitää lähes vakiona. Menetelmän haittapuolina voidaan pitää monimutkaistunutta näytteen valmistelua, menetelmän soveltumista pääosin liuos- ja sulatenäytteille sekä menetelmän monimutkaistumista tilanteissa, joissa halutaan analysoida useampia analyyttejä. (Beckhoff et al. 2006, s. 358-361)

6.3.4 Compton-korjaus

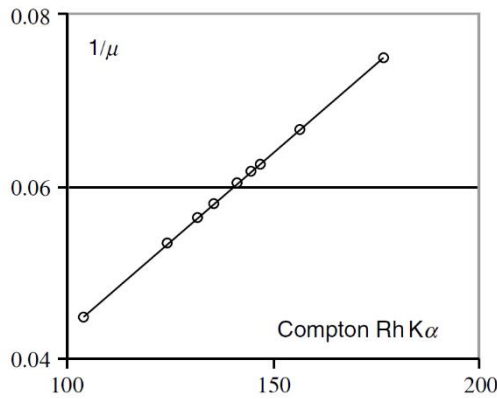
Myös näytteestä sironnutta primäärisäteilyä voidaan käyttää ikään kuin sisäisenä standardina. Comptonin sirontaa hyödyntävä sisäisen standardin menetelmä perustuu röntgenputken karakterististen viivojen tarkasteluun. Kun röntgenputkesta emittoituneet karakteristiset fluoresenssihiikot siroavat inelastisesti näytteestä, niiden muuttunut aallonpituus (energia) noudattaa yhtälöä 6.19:

$$\Delta\lambda = \lambda_s - \lambda_0 = \frac{hc}{m_e c} (1 - \cos \psi) \cong 0,00243(1 - \cos \psi) , \quad (6.19)$$

jossa h on Planckin vakio, m_e on elektronin lepomassa ja c on valonnopeus tyhjiössä. Kulma ψ on sironneen fotonin kulma suhteessa tulosäteilyyn. Comptonin sironnan intensiteettiä I_s voidaan käyttää arvioitaessa näytteen massavaimennuskerrointa μ_s aallonpituudella λ_s yhtälön 6.20 mukaisesti:

$$I_s(\lambda_s) \sim \frac{1}{\mu_s(\lambda_s)} , \quad (6.20)$$

joka voidaan esittää myös graafisesti kuvan 6.9 mukaisesti lineaarisena regressiona. Yhtälöstä 6.20 käy myös ilmi, että sironneen säteilyn intensiteetti on kääntäen verrannollinen näytteen massavaimennuskertoimeen μ_s , aallonpituudella λ_s . Kuvasta 6.9 voidaan havaita, että Compton-sironneen säteilyn intensiteetin ja aineen massavaimennuskertoimen suhde on melko lineaarinen. Ilmiötä voidaan käyttää hyödyksi alkuaineille, joiden pääasiallinen matriisivaikutus on fluoresenssihiivan vaimentuminen näytteen massavaimennuskertoimen seurauksena, mikä taas riippuu sekä analyytistä että matriisista (de Vries & Vrebos 2002, s. 26; Beckhoff et al. 2006, s. 363-364)



Kuva 6.9. Massavaimennuskertoimen suhde Compton-sironneen säteilyn intensiteettiin Rhodiumin $K\alpha$ -fluoresenssiviivalle. Näytteinä on käytetty erilaisia oksidimatriiseja. (Beckhoff et al. 2006, s. 364)

Tapauksissa, joissa karakteristisen säteilyn intensiteettiin vaikuttaa suurimmaksi osaksi vain absorptio, voidaan fluoresenssisäteilyn intensiteetin I_i olettaa olevan kääntäen verrannollinen näytteen massavaimennuskertoimeen verrannon 6.21 mukaisesti:

$$I_i \cong \frac{C_i}{\mu_s(\lambda_0) + G\mu_s(\lambda_i)}, \quad (6.21)$$

jossa $\mu_s(\lambda_0)$ on näytteen massavaimennuskertoimen sironneen säteilyn aallonpituudella λ_0 ja $\mu_s(\lambda_i)$ massavaimennuskertoimen analyytin aallonpituudella λ_i . G on laitteiston geometrinen tekijä. Yhtälö 6.20 voidaan yhdistää verrantoon 6.21, jolloin saadaan yhtälön 6.22 mukainen esitys:

$$I_i \propto \frac{C_i}{\mu_s^*} \sim C_i I_s(\lambda_s), \quad (6.22)$$

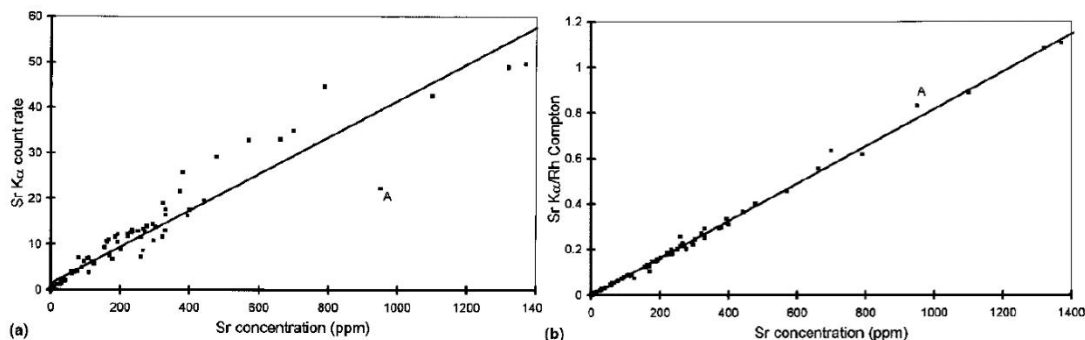
josta voidaan edelleen johtaa käytännön sovellutus yhtälöön 6.23:

$$C_{i,u} = \left(C_{i,r} \frac{I_{c,r}}{I_{i,r}} \right) \left(\frac{I_{i,u}}{I_{c,u}} \right), \quad (6.23)$$

jossa $C_{i,u}$ on analyytin konsentraatio näytteessä, $C_{i,r}$ on analyytin konsentraatio referenssinäytteessä, $I_{c,r}$ on Compton-sironnan intensiteetti referenssinäytteestä, $I_{i,r}$ on analyytin karakteristisen fluoresenssiikiin intensiteetti referenssinäytteestä, $I_{i,u}$ on karakteristisen fluoresenssiikiin intensiteetti näytteestä ja $I_{c,u}$ on Compton-sironnan intensiteetti näytteestä. (Beckhoff et al. 2006, s. 364-365; SFS-EN 15309 2007, s. 13; Reynolds 1963, s. 1133-1134; de Vries & Vrebos 2002, s. 26-27; Sitko & Zawisza 2011, s. 146)

Käytännössä kalibroituvaiheessa muodostetaan regressio, jonka laskennassa analyytin nettointensiteetin $I_{i,r}$ sijaan käytetään suhdetta $I_{i,r}/I_{c,r}$. Syntyvä korjaus voidaan havaita kuvasta 6.10, johon on kuvattu strontiumin pitoisuuden suhdetta mitattuun $Sr_{K\alpha}$ -viivan intensiteettiin ja Compton-korjauksessa käytettyyn intensiteettisuhteeseen $Sr_{K\alpha}/Rh_c$, jossa

Rh_c on näytteestä sironnut röntgenputken karakteristinen fluoresenssiiviiva, joka anodimateriaalin mukaisesti on tässä tapauksessa rodiumin fluoresenssiiviiva. (de Vries & Vrebos 2002, s. 29)



Kuva 6.10. *a) Strontiumpitoisuuden ja SrK α –viivan nettointensiteetin suhde erilaisista näyttemateriaaleista. b) Strontiumpitoisuuden suhde SrK α -viivan ja Compton sironneen röntgenputken Rh-viivan nettointensiteettien suhteeseen. Matriisivaikutuksista johtuva hajonta on vähentynyt huomattavasti. (de Vries & Vrebos 2002, s. 29)*

Menetelmä toimii vain, jos analyytin fluoresenssiiviiva on energialtaan suurempi kuin matriisin raskain pääalkuaine, joka geologisilla näytteillä on tyypillisesti rauta (Reynolds 1963, s. 1134; Conrey et al. 2014, s. 292-293), jolloin korjaukseen käytetyn sironneen viivan ja analyytin fluoresenssiiviivan välissä ei spektrissä ole merkittäviä absorptiokynnyksiä (de Vries & Vrebos 2002, s. 28). Menetelmä korjaa myös jossain määrin näytteen pinnan epätasaisuuksista ja raekokojakautumasta aiheutuneita virheitä, mutta lisävirittymistä se ei ota huomioon (Beckhoff et al. 2006, s. 366).

Menetelmä toimii huonosti näytteillä, joissa on odotettua enemmän hivenaineita, joiden absorptiokynnykset sironneen fluoresenssiiviivan ja analyytin viivan välissä muodostavat virhettä tuloksiin (Couture & Dymek 1996, s. 643).

6.3.5 Matemaattiset matriisikorjausmallit

Matriisivaikutukset voidaan korjata myös matemaattisesti useilla erilaisilla algoritmeilla, joista osa on teoreettisia ja osa empiirisiä. Verrattuna edellisiin matriisivaikutuksia kompensoiviin tai mittaaviin menetelmiin matemaattisissa menetelmissä matriisivaikutukset lasketaan ja tuloksia käytetään pitoisuuksien laskennassa (de Vries & Vrebos 2002, s. 34). Matemaattisen menetelmän valinta ei myöskään vaikuta näytteen valmistelutapaan, kunhan näyte on riittävän homogeeninen ja tasainen XRF-analyysiin (de Vries & Vrebos 2002, s. 34).

Teoreettisista malleista ensimmäisiä oli Shermanin vuonna 1955 esittelemä matemaattinen malli, jonka perusteella koostumukseltaan tunnetun näytteen spektri voidaan ennustaa erilaisia röntgenfluoresenssin fysikaalisia ilmiöitä mallintavia matemaattisia yhtälöitä

käyttäen (Sherman 1955; Jenkins 1999, s. 177; Sitko & Zawisza 2011, s. 139). Malli oli osittain puutteellinen ja sitä täydennettiin myöhemmin Shiraiwan ja Fujinon (Shiraiwa & Fujino 1966; Sitko & Zawisza 2011, s. 149; de Vries & Vrebos 2002, s. 7) sekä myöhemmin Sparksin toimesta (Sparks Jr 1976; de Vries & Vrebos 2002, s. 7).

Shermanin yhtälöön perustuvat näytteen alkuainekoostumuksen ratkaisutavat edellyttävät huomattavaa laskentakapasiteettia, jota ei XRF-analytiikan alkuvuosina 1950-luvulla ollut saatavissa (Jenkins 1999, s. 177). Laskentakapasiteetin puutetta korvattiin aluksi menetelmillä, jossa eri alkuaineiden vaikutusta toistensa fluoresenssiivojen intensiteetteihin kuvattiin erilaisilla approksimoinneilla. Ensimmäiset approksimointimallit aiheuttivat runsaasti sekaannusta, joten ne todettiin pian huonosti käytäntöön soveltuviksi (Rousseau 2001a, s. 9-10).

Näin ollen päädyttiin kehittämään malleja, jotka perustuivat influenssikertoimiin (engl. Influence coefficient). Influenssikertoimia käytetään kuvaamaan kokonismatriisivaikutuksia eli absorptio- ja lisäviritysilmiöitä analytyille i matriisissa, joka koostuu mm. alkuaineista j ja k , periaatteen 6.24 mukaisesti:

$$(\dots + X_{ij}C_j + X_{ik}C_k \dots), \quad (6.24)$$

jossa X_{ij} ja X_{ik} ovat aineiden j ja k matriisivaikutuksia vastaavat influenssikertoimet analytyille i ja C_j ja C_k ovat vastaavien matriisialkuaineiden pitoisuudet matriisissa. Lachance ja Traill julkaisivat ensimmäisen influenssikorjausmallin vuonna 1966 (Lachance & Traill 1966). Menetelmässä influenssikertoimia kutsuttiin ”alfakertoimiksi” (engl. alpha coefficient) ja termi jäi vuosikymmeniksi käyttöön myös uusissa influenssikorjaukseen perustuvissa matriisikorjausmalleissa. (Rousseau 2001a, s. 10)

Koska erilaisia influenssikertoimiin perustuvia malleja on tänä päivänä useita ja ne perustuvat niin binääri- kuin monialkuainekertoimien käyttöön, Rousseau (2001a) on sittemmin esittänyt, että termistä luovuttaisiin ja influenssikertoimille käytettäisiin menetelmäkohtaista nimeämistapaa, joka on esitelty taulukossa 6.2 (Rousseau 1994; Rousseau 2001a, s. 10). Taulukosta 6.2 ilmenee myös neljä tärkeintä influenssikertoimien soveltamistapaa. Empiiriset influenssikertoimet määritetään tunnetuista referenssimateriaaleista regressioanalyysin avulla. Käytettävät referenssimateriaalit ovat joko binääri- tai monialkuainestandardia. Teoreettiset binäärikertoimet on laskettu tietyille pitoisuusalueelle ja teoreettiset monialkuainekertoimet lasketaan yhdelle näytekoostumukselle ja ne pätevät vain kyseiselle näytteelle. (Rousseau 2001a, s. 10-11)

Taulukko 6.2. Influenssikertoimien laskentatavat ja näytetyypit (Rousseau 2001a, s. 10)

Laskentatapa	Näytetyyppi	
	Binääri	Monialkuaine
Empiirinen	b_{ij}	e_{ij}
Teoreettinen	a_{ij}	α_{ij} (absorptio) ε_{ij} (lisävirittyminen)

Rousseau influenssikertoimien nimeämistavassa roomalainen kirjain, esim. a , edustaa vakiomuotoista kerrointa, joka pätee tietylle pitoisuusalueelle ja kreikkalainen kirjain, esim. α , tarkoittaa muuttujamuotoista kerrointa, joka pätee vain tietylle näytteelle. Empiiristen binääristandardien käytännön sovellutuksissa arvioitiin alun perin matriisien binääristen influenssikertointen summaa, jolloin menetelmää voitiin soveltaa monialkuainenäytteille. Sen sijaan empiiristen monialkuainekerrointen määrittämiseen käytetään lineaarista regressioanalyysiä käyttäen hyväksi tunnettujen näytteiden pitoisuuksia ja mitattuja intensiteettejä. Empiiristen influenssikertointen määrittämisessä referenssimateriaalien tulee vastata koostumukseltaan analysoitavia näytteitä ja virheiden välttämiseksi tulisi referenssinäytteiden määrän noudattaa kaavaa 6.25:

$$n = 2(N + 1) , \quad (6.25)$$

jossa n on referenssinäytteiden määrä ja N on analysoitavien analyttien määrä. Menetelmän etuna on, että empiiriset influenssikertoimet tarvitsee laskea vain kerran jokaista referenssinäyte-erää kohti ja niiden käyttö on verrattain yksinkertaista. Empiirisiä influenssikertoimia kannattaa käyttää materiaaleille, joiden heterogeenisyydestä tai partikkelikojakaumasta johtuvia virheitä ei voi korjata muilla menetelmillä. (Rousseau 2001a, s. 11-14)

Menetelmän haittapuolina voidaan pitää verrattain suurta referenssinäytemäärää erityisesti montaa alkuainetta analysoitaessa. Lasketuilla influenssikertoimilla ei myöskään ole mitään fysikaalista pohjaa, vaan ne perustuvat täysin kokeelliseen analytiikkaan. Tilastollisesti ajateltuna menetelmä on herkkä erilaisille virheille ja saatuja kertoimia voidaan käyttää vain referenssinäytteiden kaltaisille matriiseille. (Rousseau 2001a, s. 14; Rousseau 2006, s. 771)

Influenssikertoimet voidaan määrittää myös teoreettisesti esim. Shermanin yhtälöihin perustuvilla matemaattisilla menetelmillä. Menetelmän influenssikertoimet voivat niin ikään olla monialkuaine- tai binääristandardeille määriteltyjä. Teoreettisessa binääristandardimenetelmässä oletetaan, että näyte koostuu sarjasta alkuaineita, joiden binääriset influenssikertoimet lasketaan erikseen jokaisen matriisiaineen vaikutukselle analyttin havaittuun intensiteettiin. Näin ollen menetelmässä lasketaan influenssikertoimet sarjalle täysin hypoteettisia referenssimateriaaleja. (Rousseau 2001a, s. 15)

Teoreettisia binäärisiä influenssikertoimia parempi menetelmä on käyttää teoreettisia monialkuainemenetelmiä, joissa mitatuista spektriviivojen intensiteeteistä muodostetaan ensin estimaatti näytteen koostumuksesta. Estimaatin perusteella lasketaan uudet teoreettiset intensiteetit, joiden perusteella muodostetaan uusi arvio näytteen koostumuksessa. Tätä iteraatiota toistetaan kunnes kahden peräkkäisen iteraation välinen ero on merkityksettömän pieni. (Rousseau 2001a, s. 18)

Iteratiivisia menetelmiä, jotka perustuvat puhtaasti Shermanin yhtälöihin ja muihin röntgenfluoresenssin fysikaalisiin ilmiöihin, kutsutaan Fundamental parameter -menetelmiksi (FP, engl. Fundamental Parameter). Ensimmäisen FP-menetelmän julkaisivat Criss ja Birks vuonna 1968 (Criss & Birks 1968, s. 1080). Tämän jälkeen FP-menetelmään perustuvia algoritmeja on julkaistu useita ja niiden tuottamat tulokset ovat olleet keskenään yhtä hyviä. FP-menetelmien soveltaminen käytäntöön koostuu kahdesta vaiheesta: kalibroinnista ja analyysistä (de Vries & Vrebos 2002, s. 35).

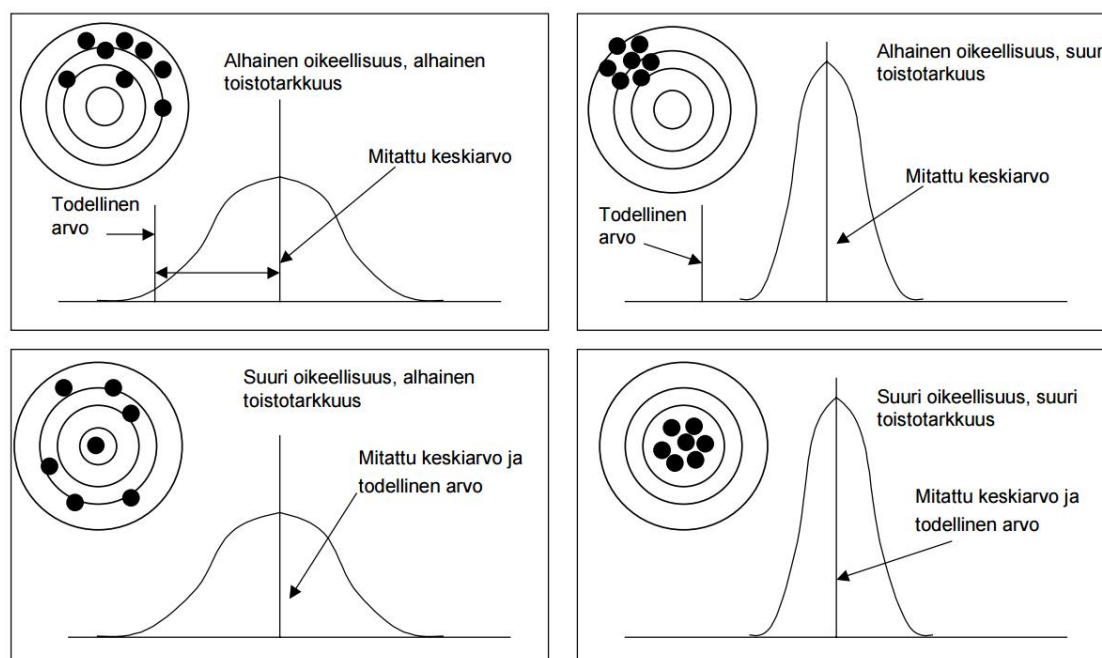
Kalibrointivaiheessa muodostetaan ennuste alkuainekoostumukseltaan tunnetun referenssinäytteen spektrille perustuen Shermanin yhtälöiden lisäksi kaikkiin mahdollisiin parametreihin, kuten analyysilaitteiston geometriaan, röntgenputken spektriin jne. Ennusteessa ei huomioida taustasäteilyä, viivojen päällekkäisyyttä ja muita häiriöitä, joten seuraavaksi näiden vaikutus korjataan mittaamalla referenssinäyte. Referenssinäytteet voivat koostua joko puhtaista alkuaineista tai ne voivat olla monialkuainenäytteitä. Näytteiden todellinen koostumus on kuitenkin tunnettava hyvin tarkasti. Vain muutamalla puhdasalokuainereferenssillä voidaan määrittää kaikkien alkuaineiden koostumus näytteessä, mutta parhaisiin tuloksiin päästään käyttämällä monialkuainestandardeja. (de Vries & Vrebos 2002, s. 35-36; Sitko & Zawisza 2011, s. 144)

Analyysivaiheessa näytteen koostumukselle muodostetaan mitatun spektrin perusteella alkuestimaatti, mikä voidaan toteuttaa useilla eri tavoilla. Seuraavassa vaiheessa koostumusestimaatin avulla muodostetaan näytteen teoreettinen spektri, jota verrataan edelliseen spektriin. Uusi koostumusestimaatti lasketaan edellä mainittujen spektrien erotusta hyväksi käyttäen interpoloimalla. Iterointia jatkamalla saadaan lopulta määritettyä näytteen alkuainekoostumus. Menetelmä toimii, jos alkuestimaatti on ollut niin hyvä, että iteraatio konvergoituu. (Sitko & Zawisza 2011, s. 145)

FP-menetelmien etuna on, että niitä voidaan käyttää monenlaisten näytetyyppien analysointiin, kunhan näytetyypin vaikutus teoreettiseen malliin tunnetaan. Menetelmä mahdollistaa myös standardittoman analyysin, jota voidaan käyttää hyödyksi esimerkiksi semikvantitatiivisissa sovelluksissa. Monet XRF-spektrometrien valmistajat ovatkin sisällyttäneet ohjelmistoihinsa standardittomia menetelmiä hyödyntäviä analyysimenetelmiä, joita voidaan hyödyntää täysin tuntemattoman näytteen tutkimisessa. (Cooper 2011, s. 31-34)

6.4 XRF-menetelmän suorituskyky

Mitä tahansa analyttistä menetelmää käytettäessä on tärkeää tunnistaa tuloksiin vaikuttavat virhelähteet ja epävarmuustekijät. XRF-menetelmässä kokonaisepävarmuus muodostuu usean virhelähteen yhteisvaikutuksesta. Eniten virhettä aiheutuu tyypillisesti näytteen valmistelusta, mutta myös intensiteettien mittauksessa, laskentamenetelmissä sekä matriisikorjauksissa esiintyy epävarmuustekijöitä. Osa epävarmuustekijöistä aiheuttaa tuloksiin satunnaisvirhettä ja osa systemaattista virhettä. Tyypillisesti satunnaisvirheen osuutta kokonaisepävarmuudesta voidaan tutkia analyttisen menetelmän ja mittaustahtuman toistettavuuden avulla. Kalibrointiprosessin onnistuminen taas vaikuttaa eniten systemaattisen virheen osuuteen, jota voidaan tarkastella menetelmän antamien analyttipitoisuuksien oikeellisuuden avulla. Menetelmän toistettavuuden ja oikeellisuuden vaikutus testituloksiin on parhaiten selitettävissä kuvan 6.11 avulla. (Rousseau 2001b, s. 41)



Kuva 6.11. Analyttisen menetelmän toistettavuuden ja oikeellisuuden vaikutus mitaustuloksiin. (Ehder 2005, s. 36)

6.4.1 Laitteiston herkkyys

Laitteiston herkkyys on parametri, jota käytetään laitteiston muita suorituskykyparametreja mitattaessa. Se lasketaan käytännössä referenssimateriaalien avulla muodostetusta kalibrointisuorasta, jossa esitetään analyytin fluoresenssiviivan intensiteetti suhteessa analyytin pitoisuuteen (Rousseau 2001b, s. 34):

$$I_p = m_i C_i + I_b, \quad (6.26)$$

jossa I_p on analyytin fluoresenssiviivan intensiteetti, m_i on suoran kulmakerroin, C_i on analyytin pitoisuus ja I_b on taustan intensiteetti. Laitteiston herkkyys analyytille i määritetään yhtälön 6.26 kulmakertoimena m_i , jolloin se saa yhtälössä 6.27 esitetyn muodon (Rousseau 2001b, s. 34):

$$m_i = \frac{I_p - I_b}{C_i} \quad (6.27)$$

Laitteiston herkkyyttä laskettaessa käytettävät, referenssimateriaaleista mitatut intensiteetit eivät saa olla matriisikorjattuja, vaan laskennassa tulee käyttää suoraan mittausdatasta saatuja raakaintensiteettejä. Lisäksi laskennassa tulee olettaa fluoresenssiviivan intensiteetin ja pitoisuuden suhde lineaariseksi. (Rousseau 2001b, s. 34)

6.4.2 Toteamisraja

Toteamisrajalla (LOD, engl. Limit of Detection; LLD, engl. Lower limit of detection) tarkoitetaan pienintä analyytin pitoisuutta, joka voidaan teoriassa havaita näytteestä (Rousseau 2001b, s. 33; Borkhede 2014, s. 1041). Termi on XRF-analytiikassa yksi väärinymmärretyimmistä. Yleisimmin käytössä oleva tapa toteamisrajan määrittämiseksi on yhtälön 6.28 mukainen oletus, että toteamisraja on kolme kertaa nollanäytteestä mitatun taustaintensiteetin keskihajontaa vastaava pitoisuus:

$$LOD_1 \approx \frac{3}{m_1} \cdot \sqrt{\frac{I_b}{T_b}}, \quad (6.28)$$

jossa LOD_1 on toteamisraja ja T_b on taustan mittausaika. Menetelmä perustuu oletukseen, että taustan intensiteetin mittaus noudattaa normaalijakaumaa. Toteamisrajan laskennassa käytetään 95 % luottamustasoa, joka on useimmiten liian matala todellisen fluoresenssi-
piikin tilastolliseen havaitsemiseen taustasta. Menetelmä on verrattain optimistinen, eikä anna todellista kuvaa pienimmästä mitattavissa olevasta pitoisuudesta. Toteamisrajan laskenta tällä menetelmällä on suosittu laitevalmistajien keskuudessa, koska se antaa varsin pieniä arvoja toteamisrajalle. Se ei kuitenkaan kuvaa analyysimenetelmän todellisia ko-
keellisia tuloksia ja antaa siten vain teoreettisen arvion pienimmästä mitattavasta pitoisuudesta. (Rousseau 2001b, s. 35-36)

Joissain XRF-analyysiohjelmistoissa toteamisrajan laskentaan tarvittavien parametrien saaminen ohjelmistosta voi olla vaikeaa. Tapauksissa, joissa analyysiohjelmisto antaa vain analyytin pitoisuuksia, voidaan mittausmenetelmän toteamisrajaa 95 % luottamustasolla arvioida myös yhtälön 6.29 avulla:

$$LOD_2 = C_0 + 3s_0, \quad (6.29)$$

jossa C_0 on nollanäytteestä mitatun pitoisuuden keskiarvo ja s_0 on nollanäytteestä mitatun pitoisuuden keskihajonta. (Ehder 2005, s. 29-30)

Todellisuudessa luottamustasona tulisi käyttää 99,95 %, jolloin tilastollisesti varmistutaan, että havaitun fluoresenssiviivan nettointensiteetti voidaan erottaa taustan intensiteetin satunnaisesta vaihtelusta. Tällöin toteamisrajan laskennassa voidaan käyttää yhtälöä 6.30: (Rousseau 2001b, s. 37-38)

$$LOD_3 = \frac{4,65}{m_i} \cdot \sqrt{\frac{I_b}{T_b}} \quad (6.30)$$

Kun toteamisrajan laskennassa käytetään mittauksen kokonaisaikaa T , joka on pituudeltaan kaksi kertaa taustan mittaamiseen käytetty aika, voidaan edellinen yhtälö jatkaa muotoon:

$$LOD_3 = \frac{6,58}{m_i} \cdot \sqrt{\frac{I_b}{T}}, \quad (6.31)$$

jolloin saadut toteamisrajat antavat paremman kuvan laitteiston teoreettisesta kyvystä havaita alkuaineen olemassaolo. Edellä esitetyistä yhtälöistä voidaan havaita, että toteamisrajan arvo riippuu taustan intensiteetistä ja kalibrintisuoran kulmakertoimesta. Lisäksi toteamisrajan arvo vaihtelee näytematriisin mukaan. Raskaan alkuaineen toteamisraja kevyistä alkuaineista koostuvassa matriisissa on pienempi kuin raskaista alkuaineista koostuvassa matriisissa. Näin ollen jokaisessa mittauksessa havaittu toteamisraja pätee käytännössä vain kyseiselle näytteelle. Todellisuudessa puhutaan kuitenkin vain estimaatista, jossa pienin mitattavissa oleva fluoresenssiviivan intensiteetti muutetaan pitoisuudeksi. (Rousseau 2001b, s. 37-39).

Rousseau (2001b, s. 41) mukaan analyysilaitteiston vaikutusta tulosten hajontaan tulisi tutkia analyttisen tarkkuuden (toistettavuuden) avulla. Se voidaan määrittää kahdella menetelmällä: teoreettisesti sekä analyttisesti. Teoreettinen analyysitarkkuus (TAP, engl. Theoretical Analytic Precision) voidaan määrittää kaavan 6.32 mukaisesti:

$$TAP = \frac{2}{m_i} \sqrt{\frac{I_p}{T_p} + \frac{I_b}{T_b}}, \quad (6.32)$$

jossa T_p on analyyttiviivan mittausaika. Laskettu teoreettisen analyysitarkkuuden arvo on näytekohtainen. Kokeellinen analyysitarkkuus (EAP, engl. Experimental Analytical Precision) määritetään toistamalla mittaus riittävän monta (10–15) kertaa samalle edustavalle näytteelle samoissa olosuhteissa, jolloin se voidaan määrittää yhtälön 6.33 avulla (Rousseau 2001b, s. 40):

$$EAP = \frac{2}{m_i} \sqrt{\frac{\sum_{m=1}^n (I_m - \bar{I})^2}{n-1}}, \quad (6.33)$$

jossa I_m on analyytin intensiteetti m :nnessä mittauksessa ja \bar{I} on intensiteetin keskiarvo. Kokeellisen analyysitarkkuuden avulla voidaan arvioida mittaukseen liittyviä satunnaisvirheitä ja tulosten laskennassa tapahtuvia tilastollisia virheitä. Nykyaikaisella laitteistolla kokeellinen analyysitarkkuus ei saisi poiketa teoreettisesta arvosta enempää kuin 50 %. Muussa tapauksessa tuloksiin sisältyy muita virhelähteitä, kuten laitteiston epästabiiliutta ja niiden syy on selvitettävä. (Rousseau 2001b, s. 40)

6.4.3 Määritysraja ja epävarmuus

Koska laitteen instrumentaalinen toteamisraja antaa pelkästään teoreettisen estimaatin laitteiston kyvystä havaita analyytin olemassaolo näytteessä, tulisi aina tarkastella myös muita menetelmäkohtaisia parametreja, jotka kertovat enemmän koko menetelmän (näytteen jakaminen, valmistelu ja analyysi) vaikutuksesta tulosten hajontaan (Rousseau 2001b, s. 40-41). Tavallisimmin kemiallisessa analytiikassa tutkitaan koko menetelmän suorituskkyä määritysrajan ja epävarmuustekijöiden avulla. Määritysrajana pidetään pitoisuutta, joka voidaan kvantitatiivisesti määrittää näytteestä ja sille voidaan esittää epävarmuusarvio (Ehder 2005, s. 30). Useimmiten määritysrajana pidetään kvantitointirajaa (LOQ, engl. Limit of Quantification), joka määritetään kaavan 6.34 mukaisesti:

$$LOQ_1 = C_0 + 10s_0 \quad (6.34)$$

Rousseau (2001b, s. 41) mukaan tämä määritysrajan määrittäminen ei kuitenkaan anna todellista kuvaa menetelmän suorituskkyvystä. Määritysrajana tulisi käyttää kvantitointirajan sijaan pitoisuutta, joka vastaa kahta keskihajontaa tilastollisesti merkittävästä joukosta analyysijä, jotka on tehty analysoimalla yhdestä näytemateriaalista valmistettuja rinnakkaisia näytteitä. Määritysraja (LDM, engl. Limit of Determination) otokselle n lasketaan kaavalla 6.35:

$$LDM = 2s_n = 2 \cdot \sqrt{\frac{\sum_{m=1}^n (C_m - \bar{C})^2}{n-1}}, \quad (6.35)$$

jossa s_n on otoksen keskihajonta, C_m on rinnakkaisnäytteen m analyysitulokset ja \bar{C} on otoksen keskiarvo. Määritysrajan analysoinnissa käytetään näytemateriaalia, jonka analyysipitoisuus on kalibrointialueen keskivaiheilla. (Rousseau 2001b, s. 41-42)

Kokonaisepävarmuutta E_{Total} (%) ja sen jakautumista eri virhelähteiden välillä voidaan tarkastella edellä esitettyjen mittausten avulla. Kokonaisepävarmuus voidaan laskea mittaamalla tilastollisesti merkittävä määrä rinnakkaisia näytteitä samasta näytemateriaalista. Kokonaisepävarmuutena voidaan pitää mittausten variaatiokerrointa v_{testi1} . Kokonaisepävarmuus voidaan jakaa tekijöihin yhtälön 6.36 mukaisesti:

$$E_{Total} = v_{testi1} = \sqrt{\varepsilon_{laskenta}^2 + E_{laitteisto}^2 + E_{näyte}^2}, \quad (6.36)$$

jossa $\varepsilon_{laskenta}$ (%) on detektorin pulssien laskennasta aiheutuva virhe, $E_{laitteisto}$ (%) on laitteistosta aiheutuva satunnaisvirhe ja $E_{näyte}$ (%) on näytteen valmistelusta aiheutuva virhe. Näytteen valmistelusta aiheutuvaa virhettä voidaan tutkia analysoimalla samaa näytettä monta kertaa samassa analyytissä kontekstissa. Koska yksittäisen näytteen analysoinnin virhe E_{testi2} (%) vastaa laitteistosta ja laskennasta aiheutuvien virheiden summaa, voidaan näytteen valmistelusta aiheutuva virhe johtaa yhtälössä 6.37 esitettyyn muotoon:

$$E_{näyte} = v_{testi2} = \sqrt{E_{Total}^2 - E_{testi2}^2} \quad (6.37)$$

Laitteiston ja pulssien laskennan aiheuttamaa hajontaa voidaan edelleen tarkastella E_{testi2} (%) pohjalta yhtälöiden 6.38 ja 6.39 avulla:

$$\varepsilon_{laskenta} = \frac{100}{\sqrt{I \cdot T}} \quad (6.38)$$

$$E_{laitteisto} = \sqrt{\varepsilon_{laskenta}^2 - E_{testi2}^2} \quad (6.39)$$

jolloin kokonaisepävarmuuteen sisältyvät epävarmuustekijät on jaettu kokonaisuudessaan tekijöihin. Näytteen valmistelusta aiheutuva suhteellinen hajonta on tyypillisesti suurin yksittäinen hajonnan osatekijä. Näytteen valmistelusta aiheutuvat virheet on pyrittävä minimoimaan, jolloin myös kokonaishajontaa voidaan pienentää. (Rousseau 2001b, s. 43-44)

Menetelmän tuottamien pitoisuuksien oikeellisuutta voidaan tutkia keskimääräisen poikkeaman avulla. Poikkeamaa voidaan tutkia vertaamalla mitattuja pitoisuuksia varmennettuihin pitoisuuksiin. Käytännössä poikkeaman tutkimisessa tulisi käyttää sertifioituja referenssimateriaaleja, joiden analyytinpitoisuus tunnetaan tarkasti. Rousseau (2001b) käyttää keskimääräiselle poikkeamalle nimitystä globaali mittausepävarmuus E_{global} , joka lasketaan kaavan 6.40 mukaisesti:

$$E_{global} = \frac{\sum_{i=1}^n \sqrt{(C_{i,ref} - C_{i,mitattu})^2}}{C_{i,ref}} \cdot 100\% \quad (6.40)$$

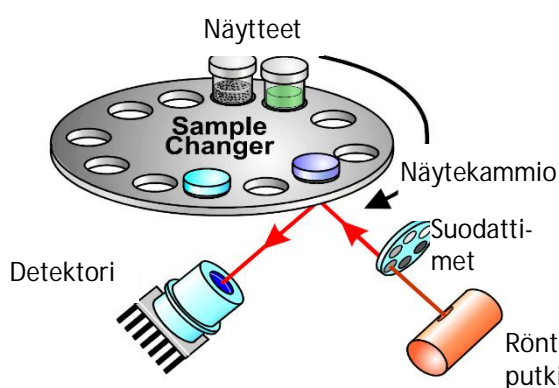
jossa $C_{i,ref}$ on analyytin i varmennettu pitoisuus referenssimateriaalissa ja $C_{i,mitattu}$ on analyytin mitattu pitoisuus. Saatu epävarmuus on kaikkiin analyysiin liittyvien systemaattisten ja satunnaisten virheiden yhdistelmä. (Rousseau 2001b, s. 45)

6.5 Röntgenfluoresenssispektrometrit

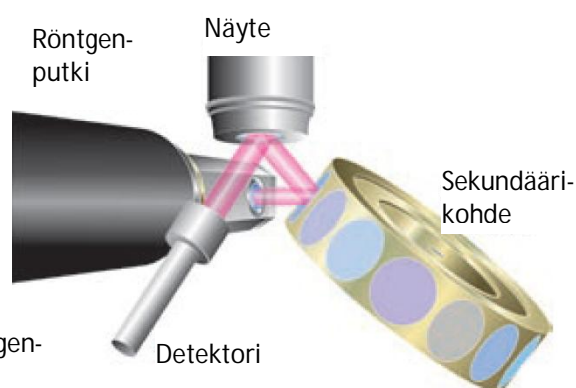
Kappaleessa 5.2.1 esiteltiin kaksi röntgenfluoresenssispektrometrin päätyyppiä. Nykyisin röntgenfluoresenssispektrometrejä saa myös kannettavina kenttämittareina, jotka mahdollistavat näytteiden analysoinnin in situ- ja on site -olosuhteissa. Seuraavissa kappaleissa käsitellään yleisellä tasolla edellä mainittuja spektrometrityyppejä sekä niiden rakenneseosia. Myös muita röntgenfluoresenssitekniikan sovellutuksia on olemassa, mutta niitä ei tarkastella tämän tutkimuksen puitteissa. (Brouver 2003, s. 21; Janssens 2004, s. 147)

6.5.1 Energiadispersiiviset röntgenfluoresenssispektrometrit

Yksinkertaisin ED-XRF-spektrometri on optiselta geometrialtaan kaksikulotteinen, eli säteilylähde, näyte ja detektori on asetettu optisesti kaksikulotteiselle tasolle, kuten kuvassa 6.12 on esitetty. Erilaisilla suodattimilla voidaan lisäksi rajata näytettä virittävän primäärisäteilyn spektriä, jolloin viritys- ja taustasäteilyolosuhteet saadaan sopiviksi analysoitavalle alkuaineelle. Kaksikulotteisen geometrian ongelmana on näytteestä siroavan primäärisäteilyn suuri intensiteetti, jolloin matalaintensiteettisiä alkuaineviivoja on vaikea erottaa taustasäteilystä. Ratkaisuna ongelmaan on kehitetty kolmiulotteinen laitegeometria, joka on esitetty kuvassa 6.13. (Brouver 2003, s. 22-23; Janssens 2004, s. 169; Cooper 2011, s. 10)



Kuva 6.12. Optiikaltaan kaksikulotteinen röntgenfluoresenssispektrometri. (muokattu lähteestä: PANalytical 2004, s. 16)



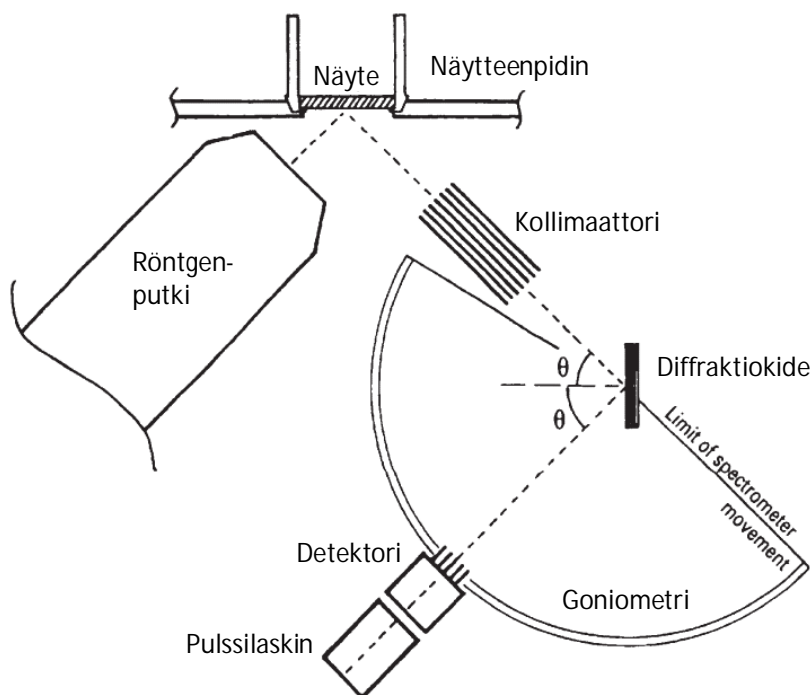
Kuva 6.13. Optiikaltaan kolmiulotteinen röntgenfluoresenssispektrometri. (muokattu lähteestä: Brouver 2003, s. 23)

Kolmiulotteisessa geometriassa käytetään sekundääristä kohdetta, jota röntgenputken primäärisäteily virittää. Sekundäärikohde emittoi kohdemateriaalin, esimerkiksi metallin, karakteristista säteilyä, joka on monokromaattista. Kolmiulotteinen geometria estää röntgenputken primäärisäteilyn siroaneen komponentin pääsyn detektorille, jolloin taustasäteilyn intensiteetti pienenee huomattavasti. Menetelmä vaatii kuitenkin huomattavasti

suuremman primäärisäteilyn intensiteetin, koska sekundäärikohde emittoi vain osan röntgenputken emittoimasta säteilystä. (Brouver 2003, s. 24; Janssens 2004, s. 170; Cooper 2011, s. 10)

6.5.2 Aallonpituusdispersiiviset röntgenfluoresenssispektrometrit

Kuvassa 6.14 esitetty aallonpituusdispersiivinen röntgenfluoresenssispektrometri ei perusrakenteeltaan eroa merkittävästi energiadiispersiivisestä. Näytteestä emittoitunut polykromaattinen fluoresenssisäteily taitetaan kuitenkin diffraktiokiteen avulla eri suuntiin säteilyn aallonpituuksien perusteella. WD-XRF-spektrometrissä on lisäksi kollimaattorit, jotka koostuvat yleensä ohuista metallilevyistä kasattuna samansuuntaisesti lähelle toisiinsa. Kollimaattori varmistaa, että vain yhtä aallonpituutta kerrallaan pääsee detektorille. (Brouver 2003, s. 25, 37; Janssens 2004, s. 164-166; Cooper 2011, s. 9)



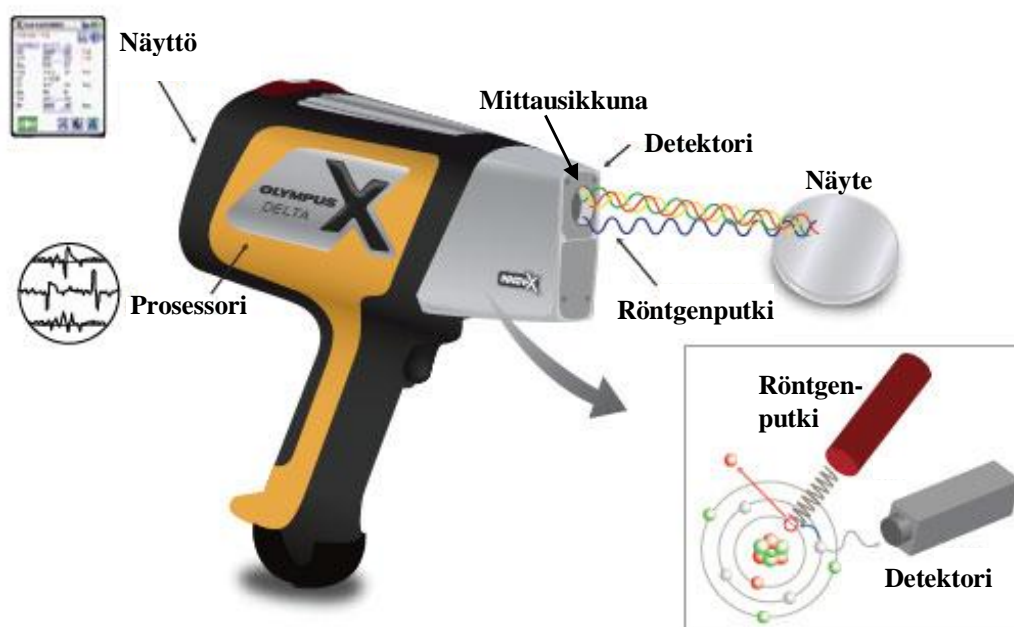
Kuva 6.14. Aallonpituusdispersiivisen röntgenfluoresenssispektrometrin rakenne. (muokattu lähteestä: Janssens 2004, s. 165)

Detektorille pääsevän fluoresenssisäteilyn aallonpituutta säädetään joko kääntämällä diffraktiokidettä tai goniometrin avulla. Detektorin havaitsema säteily muutetaan intensiteetiksi pulssilaskimen avulla. Osa WD-XRF-spektrometreistä kykenee mittaamaan useita lähekkäisiä aallonpituuksia samanaikaisesti, jolloin puhutaan sekventaalisista spektrometreistä. (Brouver 2003, s. 25-26; Janssens 2004, s. 164-166; Cooper 2011, s. 9)

6.6 Kenttämittarit

Kenttämittarit ovat kannettavia röntgenfluoresenssispektrometrejä (FP-XRF), joita voidaan käyttää näytteiden analysointiin laboratorion ulkopuolella. Nykypäivänä kenttämittarit ovat tyypillisesti ED-XRF-spektrometrejä, joissa säteilylähteenä toimii pienikokoinen röntgenputki. Aikaisempina vuosina on kuitenkin käytetty myös radioaktiivisia säteilylähteitä. Takavuosina kenttämittarien analyysitarkkuus oli riittämättömällä tasolla ja laitteita pidettiin soveltuvina lähinnä kvalitatiivisiin seulontamenetelmiin esimerkiksi jätteiden lajittelussa. Tähän tarkoitukseen laitteille on kehitetty myös standardoituja analyysimenetelmiä (U.S. EPA, Method 6200 1998; SFS-EN 16424 2014). Viime vuosina laitteiden tekniikka on kuitenkin edennyt isoin harppauksin ja rohkaisevia tuloksia myös puolikvantitatiivisissa ja kvantitatiivisissa sovellutuksissa on saatu niin ulkomailla (Bernick et al. 1995; Kilbride et al. 2006; Radu & Diamond 2009; Jang 2010; Parsons et al. 2013) kuin Suomessakin (Lehtinen et al. 2014; Sarala et al. 2015).

Rakenteeltaan kenttämittari on yleensä kuvan 6.15 kaltainen pistoolimainen laite, jonka kärjen mittausikkunaan näyte asetetaan. Röntgenputken tuottama primäärisäteily tulee kärjen mittausikkunasta ja samassa aukossa sijaitsee myös detektori. Näyte mitataan painamalla näyteikkuna tiiviisti näytettä vasten ja käynnistämällä mittaus laitteen liipaisimesta tai kosketusnäytöltä. Laitteen sisäinen prosessori laskee mittau tulokset ja näyttää tulokset laitteen näytöllä sekä tallentaa ne laitteen muistiin.



Kuva 6.15. Tutkimuksessa käytetty XRF-kenttämittari: Olympus Innov-X Delta Premium.(muokattu lähteestä: Olympus)

Kenttämittari soveltuu myös arseenin pitoisuuksien määrittämiseen analysoitavista näytteistä. Arseenin analysointia kenttämittarilla mineraalisista näytteistä on tutkittu sekä Suomessa että ulkomailla (Bernick et al. 1995; Kilbride et al. 2006; Radu & Diamond 2009; Jang 2010; Hatakka et al. 2013; Parsons et al. 2013). Tutkimusten mukaan näytteiden valmistelu sekä näytetyyppi vaikuttavat huomattavasti määritettävien pitoisuuksien laatuun. Kenttämittauksissa analyyttisiä olosuhteita ja menetelmiä ei voida kontrolloida yhtä tarkasti kuin laboratorioissa, jolloin myös tuloksissa esiintyy enemmän hajontaa. Mittausmenetelmää kontrolloimalla voidaan kuitenkin parantaa tulosten laatua kenttäolosuhteissa. (Parsons et al. 2013, s. 1214-1221)

Rakeisia näytteitä voidaan kenttämittarilla analysoida suoraan kohteessa, näytepussien läpi sekä näytekupissa ohuen analyysikalvon läpi. Kenttämittarin mittaussikkuna on yleensä hyvin pieni, jolloin on tärkeää, että näytteen keskimääräinen pitoisuus on hyvin edustettuna näyteikkunan alueella. Suuret rakeet voivat pienentää analyysitarkkuutta, koska niiden vaikutus korostuu pienellä mittauspinnalla. Koska näytteen raekokojakauma vaikuttaa paljon mitattujen arseenipitoisuuksien toistettavuuteen, on suositeltavaa, että arseenia analysoitaessa näytteen raekoko olisi alle 60 µm. (Parsons et al. 2013, s. 1216)

Myös näytteen koostumuksella tiedetään olevan vaikutusta mitattuihin pitoisuuksiin, koska näytteen aiheuttamat matriisivirheet aiheutuvat pääosin näytteen kemiallisesta koostumuksesta. Yleensä arseenia hivenainepitoisuuksina määritettäessä kenttämittari käyttää tulosten laskentaan Compton-korjaukseen perustuvaa matriisikorjausmenetelmää, joka korjaa osittain myös esimerkiksi raekoosta aiheutuvia virheitä. Arseenia analysoitaessa mineraalisista näytteistä itse näytematriisi koostuu useimmiten kevyistä alkuaineista (kivilajimineraalit), jolloin Compton-korjaus toimii hyvin. Näytettä valmisteltaessa on kuitenkin huolehdittava, että näyte on riittävän paksu, jotta näytteeseen tunkeutuva säteily ei läpäise näytettä kokonaisuudessaan. Mikäli näyte on liian ohut, mitatut arseenipitoisuudet saattavat jäädä todellisia pitoisuuksia pienemmiksi. (Parsons et al. 2013, s. 1217)

Näytteen vesipitoisuudella tiedetään olevan huomattava vaikutus kenttämittarilla mitattuihin pitoisuuksiin, koska erityisesti rakeisen näytteen huokosvesi lisää näytteen tiheyttä ja siten myös massavaimennuskerrointa. Vesipitoisesta näytteestä määritetyt arseenipitoisuudet ovat usein todellisia pitoisuuksia pienempiä. Parsons et al. (2013, s. 1218) ovat havainneet, että kenttämittarilla mitattaessa analyysitulosten poikkeama lisääntyy 1,15 – 1,75 % jokaista vesipitoisuusprosenttia kohden. Kallionäytteitä analysoitaessa vesipitoisuus ei välttämättä ole ongelma porasoijanäytteissä, joiden porauksessa on käytetty ilmahuuhtelua tai näyte on otettu poravasarella suoraan kalliosta, koska suomalaisten kivilajien vedenimukyky on tyypillisesti alle 1 m-% ja porauksessa syntyvä soija myös kuivuu porauskitkan tuottaman lämmön vaikutuksesta. Kaikenlainen huokoisuus, kuten rakoilu, lisää kuitenkin kosteutta myös ympäröivässä kivilajissa, jolloin myös näennäisesti kuiviin

soijanäytteisiin voi päätyä kosteutta. Sen sijaan näytteen kosteus on huomattava ongelma porauslietenäytteissä, joiden porauksessa on käytetty vesihuuhtelua. Näytteet ovat näin ollen vedellä kyllästyneitä lietteitä, jolloin niitä ei voida analysoida kenttämittarilla sellaisenaan, vaan näytteet on kuivattava ennen analyysiä, mikä taas lisää huomattavasti analyysiin kuluva aikaa.

Myös näytteen ja mittaussikkunan välissä olevan kalvon materiaali vaikuttaa mittaustuloksiin, koska näytteestä emittoituva karakteristinen fluoresenssisäteily vaimentuu suoraan verrannollisesti kalvon massavaimennuskertoimeen ja kalvon paksuuteen nähden. Herkissä sovellutuksissa käytetään useimmiten varta vasten tarkoitukseen kehitettyjä mikroskooppisen ohuita kalvoja, joiden materiaali on valittu analyyttille sopivaksi. Esimerkiksi tässä tutkimuksessa käytettävät LDPE-pussit vaimentavat röntgensäteilyä huomattavasti enemmän kuin tarkoitukseen suunnitellut ”Mylar” tai ”Kapton” -tuotemerkkiset analyysikalvot. Arseenin $K\alpha$ -fluoresenssiinkin energia on kuitenkin kevyempiin alkuaineisiin verrattuna riittävän suuri, jolloin merkittävää säteilyn vaimenemista ei LDPE-kalvossa pääse tapahtumaan. (Parsons et al. 2013, s. 1215)

Arseenia analysoitaessa merkittävä virhelähde on myös fluoresenssispektrin päällekkäisistä fluoresenssihiiloista aiheutuva virhe. Arseenilla virhettä aiheutuu helposti, koska sen $K\alpha$ -viiva (10,53 keV) on päällekkäinen lyijyn $L\alpha$ -viivan (10,55 keV) kanssa, jolloin virhettä aiheutuu erityisesti tilanteissa, joissa jommankumman alkuaineen pitoisuus on eri suuruusluokassa toiseen nähden. Nykyaikaisissa spektrometreissä virhe korjataan dekonvoluutioalgoritmillä, joka vähentää lyijyn intensiteettihiilan osuuden yhdistetyn viivan ($As_{K\alpha} + Pb_{L\alpha}$) kokonaisintensiteetistä käyttäen hyväksi lyijyn $L\beta$ -viivan (12,61 keV) intensiteettiä. Nykyaikaisilla kenttämittareilla dekonvoluutio toimii yleensä melko hyvin, jolloin arseenipitoisuuksia voidaan analysoida jopa hivenainepitoisuuksissa, vaikka samassa näytteessä olisi lyijyä huomattavasti suurempina pitoisuuksina. (Kilbride et al. 2006, s. 21; Parsons et al. 2013, s. 1217)

7 MATERIAALIT JA MENETELMÄT

7.1 Kohdealueen taustapitoisuudet

Kohdealueen kallioperän luontaisen arseenin taustapitoisuus määritettiin standardin SFS-EN 19258 liitteen B mukaisesti käyttäen graafisia box-whisker-plot -kuvaajia (SFS-EN 19258 2005). Taustapitoisuudet laskettiin hankealueella käyttäen lähtöarvoina suunniteluvaiheessa tehtyjä arseenipitoisuustutkimuksia (Lampinen 2013) sekä arseeniprovinssin alueella 15 km säteellä kohdealueesta taustapitoisuusrekisteriä (GTK:n taustapitoisuusrekisteri 2014) hyödyntäen. Suurin suositeltu taustapitoisuus *SSTP* laskettiin kaavaa 7.1 käyttäen (SFS-EN 19258 2005):

$$SSTP = Q_{75} + 1,5(Q_{75} - Q_{25}) , \quad (7.1)$$

jossa Q_{25} ja Q_{75} ovat pitoisuusjoukon ensimmäistä ja kolmatta kvartiilia vastaavat pitoisuudet. Laskentaan käytetyistä pitoisuustiedoista on esitetty yhteenveto taulukossa 7.1. Käytetyt pitoisuustiedot on esitetty kokonaisuudessaan liitteessä 4.

Taulukko 7.1 Yhteenveto taustapitoisuuksien laskennassa käytetyistä pitoisuustiedoista

Tutkimusalue	Näyttemateriaali	Näytemäärä
Hankkeen kohdealue	kairasydän 15 kpl, porasoija 5 kpl	20
Arseeniprovinssi 4, 15 km säteellä kohdealueelta	Moreenin hienoaines	18

7.2 Kallioperänäytteet

Louhinnan aikaisessa kallioperän arseenipitoisuuden tarkkailussa tunnistetaan suunniteluvaiheen tutkimusten perusteella arvioituista keskimääräisestä pitoisuudesta poikkeavat riskikohteet (Lehtinen et al. 2014 s. 39). Tällaisia kohteita voivat olla esimerkiksi erilaiset ruhje- ja hirtovyöhykkeet ja muut geologiset anomaliat, joihin arseeni on mahdollisesti rikastunut. Lisäksi kallioperän arseenipitoisuuden louhinnanaikaista tarkkailua voidaan edellyttää kohteille, joissa kallioperän keskimääräinen arseenipitoisuus on tavallista suurempi (Tampereen kaupunki 2010 s. 61).

Tämän tutkimuksen kallioperänäytteenotossa noudatettiin ASROCKS-hankkeen näytteenottosuosituksia (Lehtinen et al. 2014; Hatakka et al. 2013). Ennen näytteenottoa laadittiin luvussa 5.1.1 kuvatus mukainen näytteenottosuunnitelma, jota noudatettiin varsinaisessa näytteenotossa. Näytteitä otettiin yhteensä 20 näytepisteestä käyttäen kaikkia tutkimukseen valittuja näytteenottomenetelmiä. Näytepisteet sijoituivat koko tunnelin

linjaukselle, mutta ne eivät olleet tasavälein jakautuneet. Näytteenottoajankohta määräytyi louhintarytmiin sopivien ajankohtien perusteella, jolloin tunnelista otettiin näytteitä vastalouhituista katkoista. Näytteenotto toteutettiin tunnelin rakennusgeologisen kartoituksen yhteydessä pääosin iltaisin ja öisin. Näytepisteet annettiin tunnukset A – U, jonka perään merkittiin yksittäisen näytteenottotapa alaindeksillä, esim. A_{lohkare}. Kaikkiin näytteisiin otettiin osanäytteitä ja niiden näytekohtaiset määrät on esitetty taulukossa 7.2.

Taulukko 7.2. Näytteenotossa otettujen osanäytteiden määrät

Näytepiste	Lohkarenäyte	Porasoijanäyte	Porauslietenäyte
A	8	15	3
B	-	-	13
C	3	15	8
D	5	12	2
E	5	16	3
F	7	9	2
G	6	8	1
H	3	14	4
I	5	7	3
J	6	15	3
K	6	15	-
L	5	16	9
M	3	15	4
N1	6	8	4
N2	6	8	4
O	3	17	4
P	4	17	2
Q	6	15	5
R	6	16	6
S	4	15	3
T	6	14	2
U	6	16	4

7.2.1 Lohkarenäytteet

Lohkarenäytteet otettiin tunneliperästä irti räjäytetystä louheesta. Näytteet otettiin rapautumattomasta kalliosta pois lukien ruhjeet ja heikkousvyöhykkeet, joissa kiviaines oli kokuttaaltaan osittain rapautunutta. Lohkarenäytteet otettiin ASROCKS-hankkeen suositusten mukaan kokoomanäytteinä, joihin otettiin 3 - 8 osanäytettä kustakin näytteenotto-pisteestä (Lehtinen et al. 2014). Näytteet ovat myös standardin (SFS-EN ISO 22475-1 2006, s. 37-40) mukaisia, näyteluokan A näytteitä. Näytteet otettiin siten, että osanäytteet edustaisivat katkosta irrotettua louhetta mahdollisimman hyvin. Näytteenoton yhteydessä arvioitiin silmämääräisesti louheen kivilajikoostumus ja osanäytteisiin otettiin kivilajeja samassa suhteessa. Näytteenotossa kuitenkin välteltiin lohcareita, joissa oli esimerkiksi

ruosteisia tai rapautuneita lohkopintoja, jotka saattaisivat aiheuttaa hajontaa rakomineraalien vaikutuksen ylikorostuessa tuloksissa. Näytteet otettiin puhtain työvälinein kontaminaation välttämiseksi.

Näytteenoton yhteydessä kirjattiin ylös näytteen yksilöllinen tunnistetieto, paaluluku, näytteen sijainti tunnelissa, kivilaji sekä päivämäärä. Näytteenoton yhteydessä kuvailtiin myös näytepisteiden geologiset erityispiirteet sekä otettiin mahdollisuuksien mukaan valokuva näytepisteestä ja sen sijainnista tunnelissa. Näytteet pakattiin muovipusseihin ja merkittiin näytteen tunnistetiedoilla. Kuljetusta varten pakatut näytteet toimitettiin analysoitavaksi.

7.2.2 Porasoijanäytteet

Porasoijanäytteet otettiin poravasarella joko suoraan kalliosta tai irti räjäytetystä louheesta kuvan 7.1 mukaisella kalustolla. Näytteenotin koostui akkukäyttöisestä poravasara, johon oli liitetty automaattinen pölynimuyksikkö, joka sai käyttövirtansa poravasaran akusta ja aktivoitui automaattisesti porattaessa. Pölynimuyksikkö koostui imumootorista, pölysäiliöstä, suodattimesta ja imuputkistosta. Kalliota porattaessa poravasara tuotti hienorakeista porasoijaa, joka imettiin reiän ympärillä olevalla imusuuttimella laitteen teleskooppivarren sisällä olevan imuputkiston kautta näytesäiliöön. Pölynimuyksikön teleskooppivarsi varmisti, että imusuutin pysyi tiiviisti porattavaa pintaa vasten ja näyte saatiin kokonaisuudessaan talteen. Porauksessa käytettiin 8 mm Hilti TE-CX -poranterää, jolla saatiin noin 150 – 200 g soijanäytettä, kun yhdistettiin keskimäärin 15 osanäytettä samasta näytteenottopisteestä.



Kuva 7.1. Porasoijanäytteen ottamiseen käytetty laitteisto

Porasoijanäytteet otettiin kokoomanäytteinä vähintään seitsemästä osanäytteestä (porareistä) ja jokainen porareikä tehtiin eri lohcareeseen. Osanäytteiden määrä määräytyi laitteen akunkeston mukaan, johon vaikuttivat esimerkiksi porattava kivilaji ja terän kunto. Yleensä osanäytteitä saatiin noin 15. Poraussuunta valittiin siten, että poraus tapahtuisi kohtisuorasti kivilajin sisäistä anisotropiaa, esimerkiksi liuskeisuutta vastaan. Porauskohdat pyrittiin valitsemaan siten, että ne kuvastaisivat irtilouhittua kalliota mahdollisimman edustavasti samalla kuitenkin huomioiden eri kontaminaatiolähteet, kuten lohcareiden pintojen likaantuminen ja mahdolliset rakotäytteet. Näytteenoton jälkeen näytteenotin kuljetettiin ulos tunnelista ja näyte kaadettiin irrotettavasta näytesäiliöstä suoraan näytepussiin. Lopuksi näytteenotin, pölysäiliö, suodatin ja imuputkisto puhdistettiin huolellisesti paineilmalla. Kuvissa 7.2 ja 7.3 on esitetty porasoijanäytteenotto tunnelin pohjalla olevasta louheesta sekä tunnelin seinästä.



Kuva 7.2. Porasoijanäytteenotto louheesta



Kuva 7.3. Porasoijanäytteenotto tunnelin seinästä

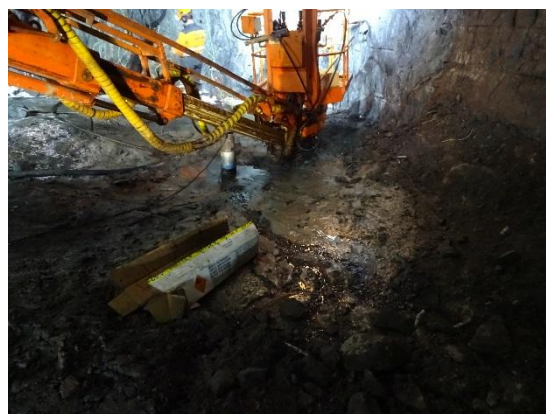
Näytteet otettiin puhtain työvälinein siten, että näytemateriaali ei päässyt kosketuksiin muiden kuin näytteenottovälineiden ja näytepussien kanssa. Näytteet pakattiin LDPE-pusseihin ja varustettiin näytetunnuksilla. Näytteenoton yhteydessä kirjattiin näytteen tiedot, näytteen sijainti louhitussa perässä, näytteenottotapa sekä otettiin valokuvat kohteesta mahdollisuuksien mukaan.

7.2.3 Kivilietenäytteet

Kivilietenäytteet otettiin katkon porauksessa syntyvästä porauskaluston huuhteluveden kivilietteestä. Lietenäytteitä kerättiin mahdollisuuksien mukaan porauksen jälkeen katkon pohjalta kokoomanäytteinä, joihin pyrittiin saamaan tasaisesti kaikkia syntyneitä rae-
kokofraktioita. Aina tämä ei kuitenkaan ollut mahdollista. Kuten kuvista 7.4 ja 7.5 voidaan havaita, tunnelissa saattoi näytteenoton aikana olla käynnissä muita työvaiheita, kuten seuraavan louhittavan katkon panostus. Osassa näytteitä havainnoitiin jo näytteenoton yhteydessä kontaminaatiota emulsioräjähdysaineesta sekä ruiskubetonista. Osassa näytteenottopisteistä katko oli myös ehditty räjäyttää ja lastata, jolloin näytemateriaalin löytäminen louheen seasta osoittautui erittäin vaikeaksi ja näytemateriaalin kontaminoitumista ennen näytteenottoa voidaan pitää erittäin todennäköisenä.



Kuva 7.4. Kivilietenäytteenottopaikka näytepisteessä P. Samaan aikaan on käynnissä katkon panostus. Kuvan vasemmassa yläkulmassa on nähtävissä vaaleanpunaista emulsioräjähdysainetta tunnelin pohjalla. Kivilietenäytteen osanäyte otettiin kuvassa näkyvästä lammikosta



Kuva 7.5. Kivilietenäytteenottopaikka näytepisteessä P. Samaan aikaan on käynnissä katkon panostus. Tunnelin pohjalla on havaittavissa tyhjä räjähdysainelaatikko. Kivilietenäytteen osanäyte otettiin kuvassa näkyvän pumppauspisteen ympäristöstä.

Osa näytteistä päästiin kuitenkin ottamaan optimiolosuhteissa heti katkon porauksen jälkeen, jolloin havainnoitiin syntyvän kivilietteen jakautumista näytteenottoalueelle jo porauksen aikana. Porattavista rei'istä vapautunut kiviliete valui huuhteluveden mukana katkon pohjalle, josta lammikoihin kerääntyvä vesi pumpattiin pois. Poispumpattavan veden purkuputken pää oli noin 100 m päässä tunnelin pohjalla, josta pumpattu vesi jatkoi matkaansa avo-ojassa seuraavalle pumppaamolle. Syntyvän lietteen karkeamman kiinto-

aineksen havaittiin laskeutuvan nopeasti katon pohjalle jo ennen pumppausta. Purkuputken suulla havaittiin, että pumpattu vesi sisälsi runsaasti hienoaainesta, joka kerrostui virtauksen hidastuessa avo-ojan alkupäähän.

Näytteet kerättiin katkon pohjalle syntyneistä lietelammikoista valkoisella muovilusikalla suoraan LDPE-pusseihin. Näytteet varustettiin näytetunnuksella ja näytelomakkeeseen kirjattiin näytteen ja näytteenottopisteen tiedot. Mahdollisuuksien mukaan näytteenottopisteestä otettiin myös valokuva.

7.2.4 Referenssinäytteet

Röntgenfluoresenssispektrometrin kalibrointia varten hankittiin referenssimateriaaleiksi ASROCKS-hankkeen ACTION1-vaiheen aikana kerättyjä kivituhkanäytteitä. Näytteet on otettu eri puolilta Pirkanmaata erilaisilta kiviaineksen tuotantoalueilta (Tarvainen et al. 2013, s. 8-9). Näytteistä mitatut kuningasvesiliukoiset arseenipitoisuudet on esitetty taulukossa 7.3.

Taulukko 7.3. Referenssinäytteet XRF-laitteen kalibrointia varten

Näytenumero	As (mg/kg) AR+ICP-MS
1	29,6
5	45,7
6	11,1
7	17,7

7.2.5 Vesinäytteet

Toteuttaja on ottanut tunneleista poispumpattavasta vedestä näytteitä taulukossa 7.4 esitetyt määrät. Näytteenotosta ei ole dokumentaatiota, mutta todennäköisesti näytteet on otettu poistoveden selkeytysaltaan jälkeen. Näytteitä on otettu hankkeen kaikilta kolmelta työmaalta, joten ne edustavat koko tunnelin linjausta.

Taulukko 7.4. Tunnelin poistovedestä otetut vesinäytteet

Työmaa	Näytemäärä
Työmaa X	4
Työmaa Y	6
Työmaa Z	3

7.3 Näytteiden esikäsittely

7.3.1 Lohkarenäytteet

Lohkarenäytteet murskattiin kolmivaiheisella murskauksella. Ensimmäisessä murskausvaiheessa näyte murskattiin isolla leukamurskaimella noin 20 mm maksimiraekokoon. Seuraavaksi näyte murskattiin pienellä leukamurskaimella alle 4 mm raekokoon ja viimeisenä murskausvaiheena näyte hienonnettiin valssimyllyllä alle 1 mm raekokoon. Osalla näytteistä viimeinen murskausvaihe jäi pois valssimyllyn ollessa epäkunnossa. Nämä näytteet murskattiin alle 1 mm raekokoon pienellä leukamurskaimella. Murskainten ja myllyjen tuottama ylin raekoko säädettiin niiden leukoja tai avaumaa säätämällä.

Näyte kuivattiin 110 °C lämpötilassa vakiopainoon. Kuivattu näyte pakattiin LDPE-pussiin kenttämittarilla analysointia varten ja homogenisoitiin voimakkaasti sekoittaen. Lisäksi viidestä vertailumenetelmään valituista näytteistä jaettiin kustakin kaksi näytettä standardin (SFS-EN ISO 932-2 1999, s. 7-8) mukaisesti neliöimällä. Toinen jaetuista näytteistä pakattiin LDPE-pussiin ja lähetettiin akkreditoituun laboratorioon arseenipitoisuuden määrittämiseksi kuningasvesiuutto- ja ICP-MS-menetelmällä. Toinen jaetuista näytteistä valmisteltiin röntgenfluoresenssispektrometrillä analysointia varten.

Pellettinäytteen valmistelu tehtiin standardin (SFS-EN 15309 2007, s. 9) mukaisesti. Röntgenfluoresenssispektrometriä varten jaettu näyte hienonnettiin noin 63 µm maksimiraekokoon teräksisessä Fritch-kuulamyllyssä (kuva 7.6) 5 min nopeusasetuksella 8. Hienonnusaikaa saatettiin tapauskohtaisesti lyhentää tai pidentää, mikäli myllyssä havaittiin esimerkiksi näytteen agglomeroitumista liiallisen hienonnuksen seurauksena. Hienonnuksesta näytteestä punnittiin $10 \pm 0,2$ g testinäyte, johon lisättiin $1 \pm 0,1$ g Hoechst wax -vahaa. Vahan määrää kasvatettiin niissä näytteissä, joista havaittiin, ettei pelletin riittävää stabiiliteettia saavuteta. Pelletin huono stabiiliteetti ilmeni yleensä pelletin rikkoutumisena muotista poistettaessa. Näytteen ja vahan massat kirjattiin ylös analyysiohjelman tekemää pitoisuuskorjausta varten. Näyte ja vaha sekoitettiin voimakkaasti ravistelemalla suljetussa astiassa ja näyte kaadettiin pellettiprässin muottiin. Näytteestä puristettiin kuvan 4.7 mukainen pelletti käyttäen 15 tonnin puristuspainetta ja 20 s puristusaikaa.



Kuva 7.6. Näytteen hienonnukseen käytetty Fritsch -kuulamylly



Kuva 7.7. Pellettimuotin osat (ylhäällä) ja puristettu pellettinäyte (alhaalla)

7.3.2 Porasoijanäytteet

Porasoijanäyte kuivattiin 110 °C lämpötilassa vakiopainoon, jonka jälkeen kuivattu näyte valmisteltiin kenttämittarianalyysiä varten samaan tapaan kuin hienonnettu kiviinäyte. Kuivatusta näytteestä jaettiin näytteet röntgenfluoresenssimenetelmää ja kuningasvesi- ja ICP-MS-menetelmää varten standardin (SFS-EN ISO 932-2 1999, s. 7-8) mukaisesti.

Röntgenfluoresenssispektrometriä varten jaettu näyte hienonnettiin noin 63 µm maksimirakokoon Fritsch-kuulamyllyssä 3 min nopeusasetuksella 8. Porasoijanäytteen hienonnuksessa käytettiin lyhyempää hienonnusaikaa kuin muissa näytteissä, koska 5 min hienonnusajalla näyte agglomeroitui voimakkaasti liiallisen hienonnuksen seurauksena. Näytteestä valmisteltiin puristettu pellettinäyte standardin (SFS-EN 15309 2007, s. 9) mukaisesti samaan tapaan kuin hienonnetusta kiviinäytteestä.

7.3.3 Kivilietenäytteet

Kivilietenäyte kuivattiin 110 °C lämpötilassa vakiopainoon, jonka jälkeen kuivattu näyte valmisteltiin kenttämittarianalyysiä varten samaan tapaan kuin hienonnettu kiviinäyte. Kuivatusta näytteestä jaettiin näytteet röntgenfluoresenssispektrometriä ja kuningasvesi- ja ICP-MS-menetelmää varten standardin (SFS-EN ISO 932-2 1999, s. 7-8) mukaisesti.

Röntgenfluoresenssispektrometriä varten jaettu näyte hienonnettiin noin 63 µm maksimirakokoon Fritsch-kuulamyllyssä ja siitä valmisteltiin puristettu pellettinäyte samaan tapaan kuin hienonnetusta kiviinäytteestä standardin (SFS-EN 15309 2007, s. 9) mukaisesti.

7.3.4 Referenssinäytteet

Referenssinäytteet kuivattiin 110 °C lämpötilassa vakiopainoon. Koska näytteistä määritetyt arseenipitoisuudet oli määritetty näytteille, jotka olivat raekooltaan alle 2 mm tai

vaihtoehtoisesti ne oli murskattu alle 2 mm raekokoon (Tarvainen et al. 2013, s. 6), päätettiin referenssinäytteet hienontaa valssimyllyllä alle 1 mm raekokoon niiden näytteiden osalta, joissa havaittiin 2 mm suurempia rakeita. Näin varmistettiin materiaalin tasalaa-tuisuus sekä sujuvampi hienonnus kuulamyllyllä. Näytteet hienonnettiin edelleen Fritch-kuulamyllyllä ja puristettiin pelleteiksi samalla tavoin kuin hienonnetut kivi-näytteet. Kus-takin referenssimateriaalista valmisteltiin vähintään kaksi rinnakkaista pellettinäytettä.

Referenssinäytteessä 5 havaittiin suurta hajontaa rinnakkaisten referenssinäytteiden ana-lyysivaiheessa. Syyksi epäiltiin näytteen suurempaa heterogeenisyyttä muihin referenssi-näytteisiin verrattuna. Muut referenssinäytteet koostuivat pääosin muuttumattomista ki-viaineksista, joissa ei ollut silmämääräisesti havaittavissa rapautuneita osuuksia. Näyt-teessä 5 havaittiin paljon yksittäisiä rautasaostumahippuja, joiden määrän yksittäisessä rinnakkaistestinäytteessä epäiltiin korreloivan mitattavan arseenipitoisuuden kanssa. Näyte päätettiin valmistella uudelleen siten, että hienonnettavan näytteen määrää kasva-tettiin ja näytettä homogenisoitiin hienonnuksen jälkeen huolellisemmin. Näytteen uudel-leenvalmistelun jälkeen saatiin kahden rinnakkaisen näytteen hajontaa pienennettyä. Tätä tehostettua valmistelutapaa käytettiin myös varsinaisten näytteiden hienonnuksessa.

7.4 Näytteenoton ja esikäsittelyn laadunvarmistus

Näytteenoton laatu varmistettiin noudattamalla näytteenottosuunnitelmassa määritettyjä laadunvarmistustoimenpiteitä. Kaikki näytteet otettiin puhtain työvälinein varmistaen, ettei näytteen kontaminaatiota pääse tapahtumaan. Porasoijanäytteenotin puhdistettiin huolellisesti näytteiden välissä ja näyte kaadettiin laitteen säiliöstä suoraan näytepussiin. Lohkarenäytteet otettiin suoraan näytepussiin. Porauslietenäytteet otettiin niin ikään suo-raan näytepussiin käyttäen valkoista muovilusikkaa.

Näytteenoton edustavuus varmistettiin ottamalla kaikki näytteet kokoomanäytteinä tut-kittavasta katkosta. Porausliete- ja lohkarenäytteisiin otettiin vähintään 3 – 5 osanäytettä ja porasoijanäytteisiin vähintään 8 osanäytettä. Tyypillinen porasoijanäytteen osanäyte-määrä oli kuitenkin noin 15 osanäytettä. Näytteenoton toistettavuuden tutkimista varten rinnakkaisnäytteitä tulisi ottaa vähintään 5 % kokonaisnäytemäärästä. Tässä tutkimuk-sessa rinnakkaisnäytteet otettiin yhdestä näytepisteestä kaikilla kolmella menetelmällä, jolloin rinnakkaisnäytteiden määrä vastaa 5 % kokonaisnäytemäärästä.

Näytteiden huolellisella esikäsittelyllä varmistettiin, ettei näytteiden kontaminaatiota pääse tapahtumaan. Kaikki näytteet jaettiin puhtaan HDPE-kalvon päällä käyttäen vain valkoisia muovityövälineitä. Ennen mitään näytteiden jakotoimenpiteitä tai analyysijä näytteitä homogenisoitiin voimakkaasti sekoittaen näytepussissa. Kaikki näytteiden hie-nonnukseseen käytetyt laitteet, kuten murskaimet ja myllyt, puhdistettiin eri näytteiden vä-lissä ja ennen käyttöönottoa.

7.5 Kalibrointi

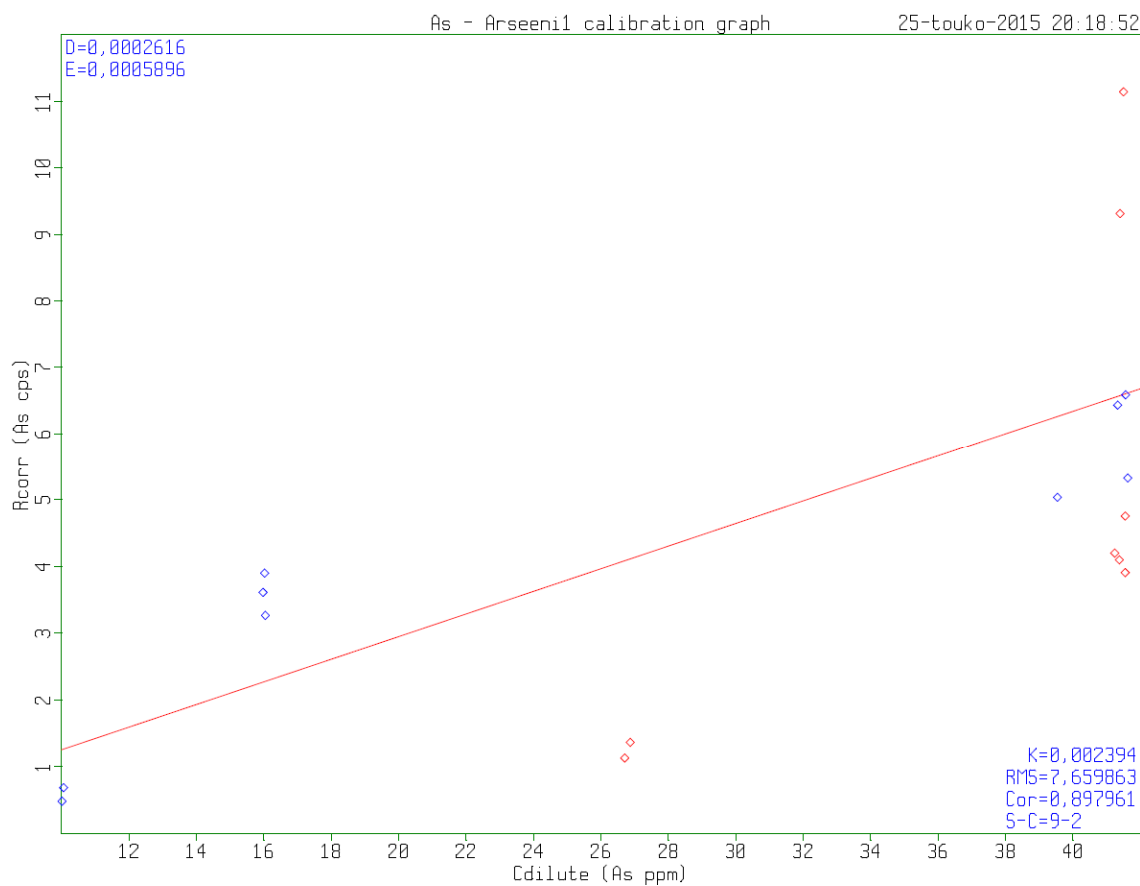
7.5.1 Kenttämittarin kalibrointi

Analyyseissä käytettävä kenttämittari (Olympus Innov-X Delta Premium) oli asetettu mittaamaan Soil Environment -tilaan, joka tarjoaa alhaisimmat toteamisrajat arseenille. Soil Environment -tilassa laite käyttää pitoisuuksien laskentaan Compton-korjaukseen perustuvaa algoritmia (Olympus 2013, s. 97), jonka avulla saavutetaan hivenmetalleille verrattain alhaiset toteamisrajat (jopa 2 mg kg^{-1}), mutta määrittelyn yläraja on niin ikään melko alhainen. Käytettävässä analyysitilassa laite on tehdaskalibroitu käyttäen yhtä sertifioitua referenssimateriaalia ja matriisivaikutusten kompensoimiseen käytetään näytteestä Compton-sironnutta röntgenputken karakteristista fluoresenssiä (Olympus 2013, s. 132).

Ennen mittauksia laitteen kalibrointi tarkistettiin analysoimalla kaksi laitetoimittajan toimittamaa referenssimateriaalinäytettä, jotka oli valmisteltu sertifioiduista NIST-referenssimateriaaleista (NIST, engl. National Institute of Standards). Ensimmäinen referenssimateriaali sisälsi arseenia 31 mg kg^{-1} . Toisen referenssimateriaalin avulla pystyttiin arvioimaan myös laitteen dekonvoluutioalgoritmin toimivuutta, koska näyte sisälsi lyijyä noin 10-kertaisen määrän arseeniin nähden ($\sim 120 \text{ mg kg}^{-1} \text{ As}$, $\sim 1300 \text{ mg kg}^{-1} \text{ Pb}$). Lisäksi laitetta käynnistäessä ja säännöllisin väliajoin mittauksen aikana laite tarkisti tehdaskalibroinnin automaattisesti käyttäen laitetekäytettä kiinteästi asennettua metallistandardia.

7.5.2 Laboratorio-röntgenfluoresenssispektrometrin kalibrointi

Laboratorio-röntgenfluoresenssispektrometri (Philips Minipal PW 4025) kalibroitiin käyttäen ASROCKS-hankkeessa kerättyjä kivituhkanäytteitä referenssimateriaaleina. Näytteet ajettiin röntgenputken 30 kV ja $300 \mu\text{A}$ asetuksella 300 s ajan. Suodattimena käytettiin molybdeenisuodatinta. Näytteistä mitattujen arseenin $K_{\alpha 1}$ -viivan intensiteettien avulla muodostettiin kalibrointisuora, jonka perusteella laitevalmistajan ohjelmisto laski lisäksi laitteen algoritmin vaatimat parametrit. Ennen kalibrointisuoran laskentaa tarkasteltiin mitattuja analyysiviivan intensiteettejä. Tuloksista havaittiin, että näyte 1 sekä osa näytteen 5 rinnakkaisnäytteistä poikkesi huomattavasti muista referenssimateriaaleista eikä siten sopinut hyvin muodostettavaan suorasovitteeseen. Näin ollen päätettiin analyysiohjelmistossa valita näiden näytteiden datan laaduksi arvo ”Low”, jolloin niiden intensiteettejä ei käytetty kalibrointisuoran laskennassa, mutta niitä käytettiin edelleen matriisikorjaukseen käytettävien influenssikerrointen laskennassa. Analyysiohjelmiston muodostama suorasovite on esitetty kuvassa 7.8. Referenssinäytteiden analyysitulokset on esitetty kokonaisuudessaan liitteessä 5.



Kuva 7.8. Referenssinäytteiden perusteella muodostettu kalibrointisuora. Suorasovitteen laskennassa käytetyt pisteet näkyvät kuvassa sinisellä ja eliminoidut datapisteet punaisella.

Analyysiohjelmisto käyttää tulosten laskentaan FP-algoritmiin sekä empiirisiin influenssikertoimiin perustuvaa menetelmää, joka on esitetty yhtälössä 7.2:

$$C = -L + D + E(RM) + F(RM)^2, \quad (7.2)$$

jossa C on näytteen analyyttipitoisuus korjattuna pelletin sideaineen pitoisuudella, L on päällekkäisten fluoresenssiviivojen korjaustermi, D , E ja F ovat referenssimateriaaleista empiirisesti määritettyjä kertoimia, R on analyytin mitattu nettointensiteetti ja M on empiirisesti määritetty matriisikorjauskerroin. Kalibrointia suoritettaessa analyysiohjelmisto huomautti, että kyseisellä kalibrointivälillä matriisivaikutukset ovat merkityksettömiä, jolloin kerroin M asetettiin ohjelmiston suosituksen mukaisesti arvoon 1.

Näytteitä mitattaessa havaittiin, että analyysiohjelmiston oma laskenta-algoritmi antaa verrattain korkeita arseenipitoisuuksia näytteille, joiden arseenipitoisuus on kalibrointialueen keskivaiheilla. Syynä on laskentaan käytetyn laskenta-algoritmin huono soveltuvuus verrattain lyhyelle kalibrointivälille. Näin ollen päätettiin tulokset laskea myös käyttäen yksinkertaista suorasovitetta, joka on aikaisemmin esitetty yhtälössä 6.26.

7.6 Analyysit

7.6.1 Kenttämittarianalyysi

LDPE-pusseihin pakatut näytteet analysoitiin Olympus Innov-X Delta Premium -kenttämittarilla standardin (SFS-EN 16424 2014) mukaisesti. Ennen analyysiä näyte pakattiin tiiviisti näytepussin toiseen päähän. Samalla varmistettiin, että näytemateriaali oli analyysikohdassa pakkautunut tiiviisti pussin muovikalvoa vasten. Näyte mitattiin pussin läpi kuvan 7.9 mukaisesti ja jokaiselle näytteelle tehtiin kolme rinnakkaista mittausta eri puolilta pussia. Laite laski automaattisesti pitoisuuksien keskiarvon jokaiselle näytteelle rinnakkaismittausten perusteella.



Kuva 7.9. Näytteen mittaaminen kenttämittarilla. Näytemateriaali on pakattu huolellisesti näytepussin seinää vasten. Käytössä on myös lisälaitte, joka mahdollistaa pitkien mittausaikojen käytön ilman, että mittaria tarvitsee pitää kädessä.

Kenttämittarimittaukset tehtiin laitteen Soil Environment -tilassa joka koostuu kolmesta peräkkäin ajettavasta röntgenputken ja suodattimen asetuksesta: "Beam #1" 15 kV, "Beam #2" 40kV ja "Beam #3" 40 kV. Asetuksista "Beam #2" on kaikkein herkin arseenille. Analyysiajaksi asetettiin yhteensä 80 s (Beam #1, 20s; Beam #2, 40 s; Beam #3, 20 s). Kenttämittarilla mitattiin arseenin lisäksi pitoisuudet alkuaineille: S, P, Cr, Mo, Ni, Cu, Zn, Pb, Ti, V, Mn, Fe, Co, Sr, Zr, Ag, Cd, Sn, Sb, W, Hg, Bi, Cl, Ca, Se, Rb, Y, Th ja U. Mittausten jälkeen tulokset siirrettiin sähköisesti laitteesta tietokoneelle.

7.6.2 Röntgenfluoresenssianalyysi

Pellettinäytteistä määritettiin arseenipitoisuus Philips Minipal PW4025 -röntgenfluoresenssispektrometrillä standardin (SFS-EN 15309 2007) mukaisesti. Röntgenputken jännite- ja virta-asetuksina käytettiin 30 kV:n kiihdytysjännitettä sekä 300 μ A:n virtaa. Analyysiaika oli 300 s ja tulosäteen suodattimena käytettiin molybdeenisuodatinta.

Näytteestä mitatuista arseenin K_{α} -viivojen nettointensiteeteistä laskettiin näytteen arseenipitoisuus käyttäen sekä mittausohjelmiston laskenta-algoritmia, että yhtälön 6.26 mukaista yksinkertaista suorasovitusta. Suorasovitteella tehtävät pitoisuuslaskut tehtiin käyttäen Microsoft Excel -taulukkolaskentaohjelmistoa.

7.6.3 Kuuma kuningasvesiuutto ja ICP-MS

Referenssimenetelmällä määritettäväksi valituista näytteistä määritettiin pitoisuudet alkuaineille: As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb ja Zn. Analyysit teetettiin akkreditoidussa laboratoriossa (Eurofins Umwelt Ost GmbH, Freiberg, Saksa). Pitoisuusmääritykset on tehty käyttäen standardin (SFS-EN 16174 2012) mukaista kuumaa kuningasvesiuuttomenetelmää ja standardin (SFS-EN ISO 17294-2 2004) mukaista uuttoliuoksen ICP-MS pitoisuusmittausmenetelmää.

7.6.4 Vesinäytteet

Toteuttaja on teettänyt vesinäytteille erilaisia kemiallisia analyysejä vaihtelevasti. Vesinäytteiden analyysit on tehty akkreditoidussa laboratoriossa. Kaikista näytteistä on määritetty pH ja typpipitoisuus. Tämän lisäksi osasta näytteitä on määritetty vaihtelevasti metallien, erilaisten orgaanisten yhdisteiden, kiintoaineen sekä muiden alkuaineiden pitoisuuksia. Osasta näytteitä on määritetty myös sähkönjohtavuus. Jokaiselta hankkeen työmaalta on vähintään yksi näyte, josta on määritetty myös liukoisen arseenin pitoisuus ICP-MS-menetelmällä.

7.7 Menetelmien validointi

7.7.1 Kenttämittarimenetelmän validointi

Kenttämittarianalyysiin käytetty standardi (SFS-EN 16424 2014) ei vaadi menetelmän validointia kuin toistettujen rinnakkaismittausten toistettavuuden variaatiokertoimen sekä toteamisrajan määrittämisen. Toistettavuuden variaatiokertoimen avulla arvioidaan näytteen valmistelusta aiheutuvaa tulosten hajontaa. Standardin mukaan toistettavuuden variaatiokerroin v_r tulee olla enintään 30 %.

Standardin vaatimien validointiparametrien määrittämiseksi valittiin analyysivaiheessa 9 näytepistettä, joille laskettiin näytetyyppikohtainen toistettavuuden keskihajonta $\sigma_r(mg$

kg^{-1}) ja variaatiokerroin $v_r(\%)$ käyttäen standardeja (ISO 5725-2 1994) ja (SFS-EN 932-6 1999) soveltuvien osin. Menetelmän näytekohtainen toteamisraja määritettiin standardin (SFS-EN 16174 2012, s. 14) mukaisesti kaavalla 7.3:

$$LOD_4 = 3s, \quad (7.3)$$

jossa s on rinnakkaismittausten keskihajonta. Standardin mukaan näytteestä havaittu analyytin läsnäolo voidaan todentaa vertaamalla mitattua pitoisuuskeskiarvoa toteamisrajaan. Mikäli havaittu pitoisuus ylittää kokeellisesti määritetyn toteamisrajan (LOD_4), voidaan havaitun pitoisuuden olettaa indikoivan analyytin läsnäolosta näytteessä. Tätä kokeellista toteamisrajaa ei kuitenkaan tule sekoittaa kenttämittarin omaan mittauskohtaiseen toteamisrajaan (LOD), jonka kenttämittari laskee jokaisen mittauksen perusteella.

Arseenipitoisuuden osalta rinnakkaismittausten keskiarvo ylitti laitteen oman toteamisrajan vain kahdessa näytteessä, joten toistettavuuden parametrit päätettiin määrittää myös muille alkuaineille. Toistettavuutta arvioitaessa käytetyt alkuaineet valittiin siten, että laitteen oman toteamisrajan ylittäviä pitoisuuksia oli riittävä määrä. Toistettavuuden variaatiokertoimelle määritettiin myös näytepisteiden keskiarvo, jonka avulla voidaan arvioida näytetyypistä aiheutuvaa hajontaa tuloksiin.

Rinnakkaismittausten määrän vaikutusta toistettavuuden variaatiokertoimeen tutkittiin valitsemalla 9 porasojänäytettä, joille jokaiselle tehtiin vielä 3 lisämittausta. Näin ollen voitiin laskea toistettavuuden keskihajonta ja variaatiokerroin yhteensä kuudelle mittaukselle. Analyysiajan vaikutusta rinnakkaismittausten hajontaan ja mittaus tuloksiin tutkittiin mittaamalla samat 9 porasojänäytettä käyttäen pidempää analyysiaikaa (300 s).

Kokonaispätevyyttä arvioitiin vertaamalla kenttämittarilla saatuja alkuainepitoisuuksia AR+IC-MS-menetelmällä saatuihin pitoisuuksiin. Vertailun perusteella laskettiin kokonaispätevyys $E_{global}(\%)$ kaavan 6.40 mukaisesti. Epävarmuuden laskennassa oletettiin, että kummallakin menetelmällä saadut pitoisuudet ovat vertailukelpoisia keskenään.

7.7.2 Röntgenfluoresenssimenetelmän validointi

Menetelmästandardi (SFS-EN 15309 2007) ei anna selkeitä ohjeita röntgenfluoresenssimenetelmän validointiin ja sen vaatimuksiin, mutta standardin liitteessä E on selostettu standardin validointivaiheessa suoritettu eurooppalaisten laboratorioiden välinen vertailu standardin menetelmälle. Vertailussa laboratoriokohtaisesti on määritetty ainoastaan laboratorion sisäisen toistettavuuden parametrit eli toistettavuuden keskihajonta σ_r ja variaatiokerroin v_r .

Edellä mainittujen validointiparametrien lisäksi päätettiin määrittää menetelmän toteamisraja tavallisimmalla määrittämismenetelmällä (LOD_2) (Ehder 2005) sekä Rousseau-

(Rousseau 2001) (LOD_3) määrittämällä menetelmällä. Myös muut kappaleessa 6.4 esitetyt validointiparametrit määritettiin validointiaineistolle. Kalibrointiaineiston perusteella määritettiin lineaarisen suorasovituksen LOD_1 , LOD_3 ja TAP. Kokeellisen toteamisrajan LOD_2 määrittämistä varten mitattiin kolmesta kvartsista valmistellusta nollanäytteestä taustan intensiteetti 10 kertaa, ja mittaukset toistettiin kolmena peräkkäisenä päivänä.

Validointi toteutettiin valitsemalla kalibrointialueen eri kohdista kolme näytettä, joista tehtiin rinnakkaisia näytteitä ja analyysijä. Validointinäytteiksi valittiin $C_{lohkare}$ (2 rinnakkaisnäytettä), $U_{lohkare}$ (2 rinnakkaisnäytettä) ja $D_{porausliete}$ (3 rinnakkaisnäytettä), joista näytteille $C_{lohkare}$ ja $U_{lohkare}$ tehtiin kolme rinnakkaismäärittystä ja näytteelle $D_{porausliete}$ neljä rinnakkaismäärittystä. Tarkoituksena oli tehdä näytteille lisää rinnakkaisnäytteitä ja -analyysijä, mutta röntgenfluoresenssispektrometrin röntgenputken rikkoutuminen keskeytti mittaukset, eikä laitetta huollettu enää tämän tutkimuksen tarpeisiin.

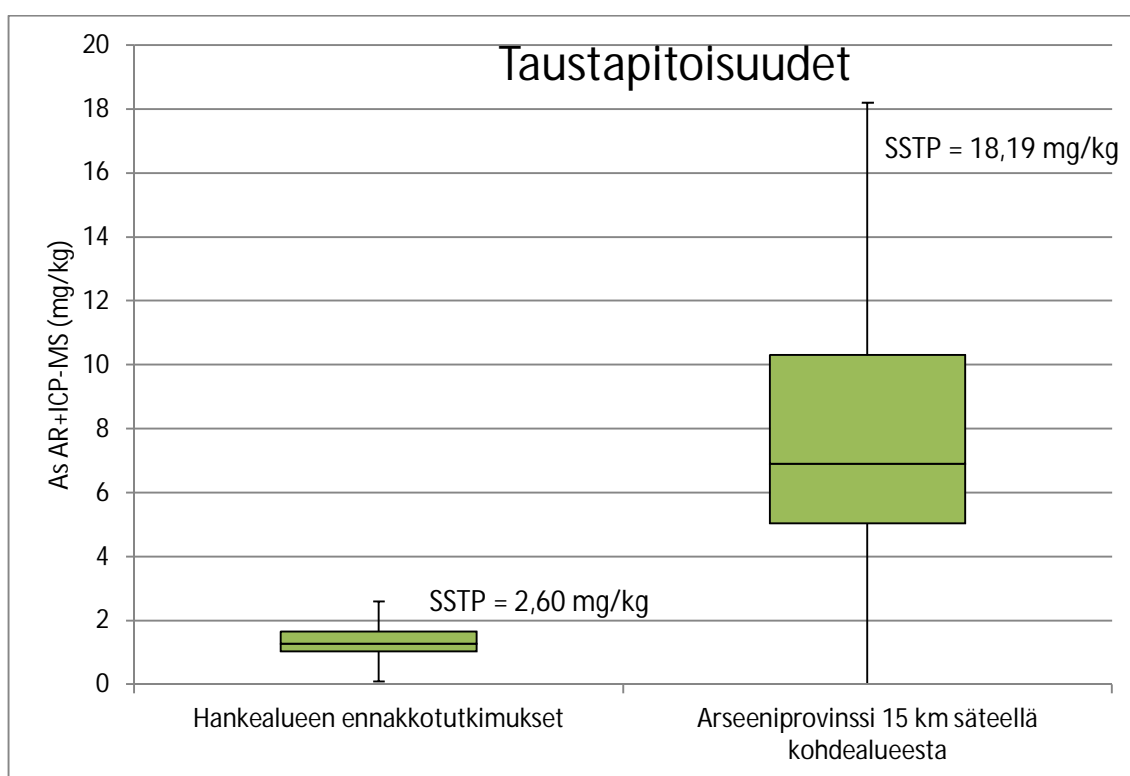
Toistettavuuden arviointiin kerätyn aineiston soveltuvuus tarkoitukseen määritettiin standardin (ISO 5725-2 1994, s. 11) mukaisesti Cochranin testillä, jota suositellaan laboratorion sisäisen toistettavuuden tutkimiseen. Soveltuvuutta varmistettiin vielä standardin mukaisella Grubbsin testillä, joka määritettiin jokaiselle rinnakkaismittaukselle. Näytteelle $D_{porausliete}$ tehtiin Grubbsin testi myös rinnakkaisten näytteiden välillä, koska näytteestä oli valmisteltu 3 rinnakkaisnäytettä, joka mahdollistaa testin tekemisen. Aineiston soveltuvuuden arvioinnin jälkeen laskettiin luvussa 6.4 esitetty kokeellinen analyysitarkkuus (EAP) ja määrittäysraja (LDM) näytteelle D , koska se sijoittui kalibrointialueen keskivaiheille ja edustaa siten hyvin koko kalibrointialuetta. Saatua kokeellisen analyysitarkkuuden arvoa verrattiin saman näytteen teoreettiseen analyysitarkkuuteen (TAP). Kaikille validointinäytteille laskettiin myös standardin mukainen toistettavuuden keskihajonta σ_r ja variaatiokerroin v_r . Kaikki toistettavuutta kuvaavat suureet määritettiin erikseen kummallekin pitoisuuksien laskentamenetelmälle.

Mittaustulosten oikeellisuutta tutkittiin vertaamalla alkuperäisiä mittaustuloksia vertailumenetelmällä (AR+ICP-MS) saatuihin tuloksiin. Jokaiselle näytteelle laskettiin poikkeama $E(\%)$ suhteessa vertailumenetelmän arseenipitoisuuteen. Yksittäisten testitulosten poikkeamien perusteella laskettiin globaali epävarmuus $E_{global}(\%)$. Kaikki tulosten oikeellisuutta kuvaavat suureet määritettiin erikseen sekä lineaarisella suorasovituksella että analyysiohjelmiston algoritmilla lasketuille tuloksille.

8 TULOKSET

8.1 Taustapitoisuudet

Hankealueelle ja arseeniprovinssille lasketut taustapitoisuudet käyvät ilmi kuvan 8.1 box-whisker-plot -kuvaajista. Suurin suositeltu taustapitoisuus voidaan havaita kuvaajan ylemmän whisker-janan ylärajalta. Hankealueen ennakkotutkimusten perusteella laskettu suurin suositeltu taustapitoisuus oli $2,60 \text{ mg kg}^{-1}$ ja vastaava pitoisuus taustapitoisuusrekisterin Arseeniprovinssin 4 alueelta 15 km säteellä kohdealueesta oli $18,19 \text{ mg kg}^{-1}$. Kirjallisuudesta saatua kivilajikohtaista taustapitoisuustietoa Pirkanmaan alueella on esitetty Liitteessä 6.



Kuva 8.1. Hankealueelle ja arseeniprovinssille 15 km säteellä hankealueesta lasketut taustapitoisuudet. Kaavan 7.1 mukaisesti lasketut suurimman suositellun taustapitoisuuden (SSTP) arvot on merkitty kuviin ylemmän whisker-janan viereen. Taustapitoisuuksien laskennassa on käytetty lähdeaineistona hankkeen ennakkoselvityksiä (Lampinen 2013; Pitkäranta 2010) ja GTK:n taustapitoisuusrekisteriä (GTK:n taustapitoisuusrekisteri 2014).

8.2 Kenttämittarimenetelmän tulokset

Kenttämittarilla näytteistä mitatut arseenipitoisuuden keskiarvot on esitetty taulukossa 8.1. Taulukkoon on lisäksi merkitty yksittäisen rinnakkaismittauksen arseenipitoisuus su-luissa, jos joissain näytteen rinnakkaismittauksista on havaittu arseenia, mutta rinnakkais-mittausten keskiarvo on ollut alle määritysrajan. Taulukossa on esitettynä myös haitta-ainemetallien Cd, Cr, Cu, Pb, Ni ja Zn pitoisuudet. Lisäksi taulukkoon on merkitty pitoi-suudet alkuaineille S, Mn ja Fe, koska ne voivat antaa viitteitä arseenin sitoutumistavasta näytteessä.

Valitulla mittausajalla yksittäisen mittauksen toteamisraja arseenille vaihteli 10 - 13 mg kg⁻¹ välillä. Rinnakkaismittausten keskimääräinen arseenipitoisuus ylitti toteamisrajan vain kahdessa näytteessä: C_{porasoija} ja F_{lohkare}. Lisäksi yksittäisissä rinnakkaismittauksissa arseenia havaittiin näytteissä: D_{porausliete}, L_{porasoija} sekä R_{porasoija}, mutta rinnakkaismittaus-ten keskiarvo ei ylittänyt toteamisrajaa.

Rikkipitoisuus ylitti toteamisrajan 26 näytteessä, mutta mitattu rikkipitoisuus ei korreloi-nut havaittujen arseenipitoisuuksien kanssa. Ainoastaan näytteessä R_{porasoija} havaittiin to-teamisrajan ylittävä pitoisuus arseenia havaittavissa olevan rikkipitoisuuden lisäksi. Ha-vaitut arseenipitoisuudet eivät myöskään korreloi näytteiden rautapitoisuuksien kanssa, vaan kaikkien näytteiden rautapitoisuudet ovat melko tasaisia vaihdellen välillä 21900 – 81610 mg kg⁻¹. Myös näytteiden mangaanipitoisuudet olivat tasaisia niiden vaihdellessa välillä 267 – 975 mg kg⁻¹.

Muiden haitta-ainemetallien pitoisuudet olivat verrattain vaihtelevia. Suurinta vaihtelua esiintyi erityisesti kromin, kuparin ja nikkelin pitoisuuksissa ja vastaavasti pienin suhteel-linen vaihtelu havaittiin sinkin pitoisuuksissa. Kadmiumia ei havaittu toteamisrajaa suu-rempina pitoisuuksina yhdessäkään näytteessä. Näytteiden lyijypitoisuudet olivat osittain alle toteamisrajan, mutta osassa näytteitä havaittiin myös toteamisrajaa suurempia pitoi-suuksia.

Näytteistä N otetuista rinnakkaisnäytteistä ei ole havaittu toteamisrajaa suurempia arseenipitoisuuksia. Muiden mitattujen alkuaineiden pitoisuudet ovat verrattain tasaisia rinnakkaisten näytteiden välillä. Ainoastaan näytteiden rautapitoisuudessa on suurehkoa eroa lohkarenäytteiden 1 ja 2 välillä. Vaihtelua esiintyy kuitenkin näytteenottotapojen välillä erityisesti kromin pitoisuuksissa.

Taulukko 8.1. Kenttämittarimenetelmän tulokset. Taulukon +/- -sarakeessa on merkitty toteamisraja niille näytteille, joiden pitoisuus on toteamisrajaa pienempi. Muussa tapauksessa sarakeessa on mittauksen epävarmuus. Arseenin osalta taulukkoon on merkitty yhdessä mitauksessa saatu arvo suluissa, mikäli yhdessä rinnakkaismittauksessa on havaittu arseenia, mutta rinnakkaismittausten keskiarvo on alle toteamisrajan. Taulukko jatkuu seuraavalla sivulla.

Näytepiste	Näytetyyppi	As ppm	As +/-	Cd ppm	Cd +/-	Cr ppm	Cr +/-	Cu ppm	Cu +/-	Pb ppm	Pb +/-	Ni ppm	Ni +/-	Zn ppm	Zn +/-	S ppm	S +/-	Mn ppm	Mn +/-	Fe ppm	Fe +/-
A	Lohkare	<LOD	10	<LOD	17	88	5	66	3	6,5	1,3	49	4	133	3	1129	197	565	8	53615	194
	Porausliete	<LOD	10	<LOD	17	109	5	66	3	7	1,4	61	5	121	3	1250	227	563	8	57379	206
	Porasoija	<LOD	13	<LOD	17	93	5	45	2	10,4	1,3	59	4	128	3	952	178	446	7	41380	149
B	Porausliete	<LOD	17	<LOD	18	427	21	65	6	<LOD	5,1	197	10	152	5	722	154	675	19	71375	475
C	Lohkare	<LOD	10	<LOD	17	238	6	33	2	<LOD	3,8	118	5	110	2	<LOD	546	609	8	52679	189
	Porausliete	<LOD	11	<LOD	17	284	7	58	3	<LOD	4,1	158	6	138	3	1632	239	610	9	68901	251
	Porasoija	12	4	<LOD	16	197	5	21,7	2	5,1	1,2	107	5	98	2	<LOD	507	631	8	41190	150
D	Lohkare	<LOD	9	<LOD	17	260	6	49	2	7,7	1,3	130	5	104	2	<LOD	541	491	7	48579	172
	Porausliete	(14)	11	<LOD	18	378	8	66	3	<LOD	4	268	7	149	3	1014	231	684	9	75892	274
	Porasoija	<LOD	11	<LOD	18	352	7	48	3	<LOD	4	191	6	123	3	<LOD	669	842	10	70333	259
E	Lohkare	<LOD	10	<LOD	17	265	6	54	3	<LOD	3,8	243	7	101	2	<LOD	633	694	9	64317	233
	Porausliete	<LOD	10	<LOD	17	256	6	28	2	<LOD	3,7	127	5	110	2	<LOD	568	544	8	55376	199
	Porasoija	<LOD	11	<LOD	18	405	8	67	3	<LOD	3,9	365	8	123	3	<LOD	715	975	11	81610	301
F	Lohkare	14	3	<LOD	16	251	6	35	2	4,3	1,2	177	6	98	2	<LOD	525	526	7	47671	171
	Porausliete	<LOD	10	<LOD	17	164	6	32	2	6,8	1,3	72	5	129	3	<LOD	575	437	7	56803	203
	Porasoija	<LOD	11	<LOD	17	333	7	215	4	<LOD	3,8	793	10	107	3	1846	229	637	9	59621	216
G	Lohkare	<LOD	9	<LOD	16	50	3	20,8	1,7	26,2	1,3	21	4	49	1,6	702	141	267	5	21900	84
	Porausliete	<LOD	9	<LOD	16	91	4	25,3	1,9	10,2	1,2	38	4	80,3	2	613	170	469	7	40141	141
	Porasoija	<LOD	10	<LOD	16	38	4	21	1,9	9,3	1,2	24	4	78	2	<LOD	483	815	9	37489	137
H	Lohkare	<LOD	10	<LOD	16	83	5	26	2	8,7	1,3	30	4	92	2	<LOD	521	447	7	47511	173
	Porausliete	<LOD	10	<LOD	16	78	5	31	2	7,5	1,3	41	4	104	2	<LOD	538	522	7	48511	171
	Porasoija	<LOD	10	<LOD	16	91	4	38	2	6,2	1,2	53	4	91	2	<LOD	486	482	7	37881	137
I	Lohkare	<LOD	10	<LOD	17	80	5	30	2	7,3	1,3	42	4	120	2	<LOD	580	543	8	55191	197
	Porausliete	<LOD	10	<LOD	17	82	5	26	2	3,9	1,3	37	4	109	2	<LOD	551	507	7	54494	194
	Porasoija	<LOD	11	<LOD	17	96	5	36	2	<LOD	3,9	60	5	117	3	<LOD	600	583	8	60962	220

Taulukko 8.1. Jatkoa edelliseltä sivulta. Taulukko jatkuu seuraavalle sivulle.

Näytepiste	Näytetyyppi	As ppm	As +/-	Cd ppm	Cd +/-	Cr ppm	Cr +/-	Cu ppm	Cu +/-	Pb ppm	Pb +/-	Ni ppm	Ni +/-	Zn ppm	Zn +/-	S ppm	S +/-	Mn ppm	Mn +/-	Fe ppm	Fe +/-
J	Lohkare	<LOD	10	<LOD	16	81	5	36	2	5,9	1,2	34	4	108	2	<LOD	508	440	7	43383	156
	Porausliete	<LOD	10	<LOD	17	64	5	34	2	<LOD	3,8	37	4	114	2	<LOD	585	600	8	53248	190
	Porasoija	<LOD	10	<LOD	17	58	5	32	2	<LOD	3,7	35	4	105	2	<LOD	550	573	8	49635	180
K	Lohkare	<LOD	9	<LOD	16	60	4	15,7	1,8	18,2	1,3	15	4	72,9	1,9	606	168	447	6	36319	132
	Porasoija	<LOD	11	<LOD	17	72	5	28	2	<LOD	3,8	40	4	106	2	<LOD	584	627	8	52218	192
L	Lohkare	<LOD	10	<LOD	17	78	5	27	2	<LOD	3,9	33	4	111	2	<LOD	584	511	8	55457	203
	Porausliete	<LOD	10	<LOD	18	72	5	32	2	<LOD	4	34	4	120	3	906	210	617	8	55776	204
	Porasoija	(11)	11	<LOD	17	55	4	22,2	1,9	4,8	1,2	31	4	96	2	<LOD	532	497	7	40738	149
M	Lohkare	<LOD	10	<LOD	17	79	5	18,6	1,9	<LOD	3,7	28	4	86	2	<LOD	520	518	7	48227	176
	Porausliete	<LOD	10	<LOD	17	56	5	26	2	<LOD	4	24	4	114	3	<LOD	570	532	8	54247	201
	Porasoija	<LOD	10	<LOD	16	61	4	29	2	8,7	1,2	35	4	90	2	<LOD	514	526	7	40077	146
N	Lohkare 1	<LOD	9	<LOD	16	63	4	23,4	1,8	17,3	1,2	28	4	58	1,7	427	140	341	5	24819	93
	Lohkare 2	<LOD	10	<LOD	16	79	4	21,5	1,9	7,8	1,2	28	4	97	2	781	176	489	7	42446	152
	Porausliete 1	<LOD	10	<LOD	17	105	5	38	2	5	1,3	45	4	106	2	1066	207	669	9	54061	194
	Porausliete 2	<LOD	10	<LOD	17	107	5	35	2	<LOD	3,8	51	4	104	2	940	206	679	9	55330	196
	Porasoija 1	<LOD	10	<LOD	16	88	4	28,6	2	7,5	1,2	48	4	89	2	689	171	531	7	38420	139
	Porasoija 2	<LOD	10	<LOD	16	88	4	27,8	2	6,1	1,2	44	4	90	2	592	167	691	8	37545	136
O	Lohkare	<LOD	9	<LOD	16	59	4	10,3	1,6	16,5	1,2	21	4	60,1	1,8	<LOD	451	366	6	30995	114
	Porausliete	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
	Porasoija	<LOD	10	<LOD	16	68	4	20,9	1,9	9,2	1,2	37	4	89	2	<LOD	475	469	7	37636	138
P	Lohkare	<LOD	9	<LOD	16	66	4	18,3	1,8	14,4	1,3	19	4	69	1,9	<LOD	451	410	6	34452	127
	Porausliete	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
	Porasoija	<LOD	10	<LOD	16	68	4	24	1,9	9,4	1,2	39	4	87	2	<LOD	482	451	6	36572	134
Q	Lohkare	<LOD	9	<LOD	16	69	4	13,2	1,7	10,5	1,2	26	4	75,4	2	<LOD	454	439	6	38756	139
	Porausliete	<LOD	10	<LOD	17	162	5	46	2	<LOD	3,8	62	5	97	2	714	199	642	8	51672	188
	Porasoija	<LOD	10	<LOD	16	66	4	21,8	1,8	15,1	1,2	31	4	75	2	<LOD	435	375	6	29498	109
R	Lohkare	<LOD	10	<LOD	18	172	6	31	2	<LOD	3,9	55	5	89	2	<LOD	622	774	10	59405	220
	Porausliete	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
	Porasoija	(13)	10	<LOD	16	139	5	39	2	11,8	1,2	61	4	69,9	2	528	171	484	7	32975	122

Taulukko 8.1 Jatkoa edelliseltä sivulta

Näytepiste	Näytetyyppi	As ppm	As +/-	Cd ppm	Cd +/-	Cr ppm	Cr +/-	Cu ppm	Cu +/-	Pb ppm	Pb +/-	Ni ppm	Ni +/-	Zn ppm	Zn +/-	S ppm	S +/-	Mn ppm	Mn +/-	Fe ppm	Fe +/-
S	Lohkare	<LOD	10	<LOD	16	99	5	19,6	1,8	6,4	1,2	45	4	80	2	678	182	513	7	46059	162
	Porausliete	<LOD	11	<LOD	17	200	6	39	2	<LOD	4,1	86	5	127	3	940	219	710	9	66957	243
	Porasojja	<LOD	10	<LOD	16	97	4	30	2	11,7	1,3	48	4	78	2	940	181	460	7	37057	136
T	Lohkare	<LOD	10	<LOD	18	161	6	46	2	<LOD	4,1	67	5	129	3	1129	222	692	9	65836	238
	Porausliete	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
	Porasojja	<LOD	10	<LOD	16	138	5	44	2	5,9	1,2	119	5	93	2	838	187	561	7	43854	157
U	Lohkare	<LOD	9	<LOD	16	67	4	22,9	1,8	12,8	1,2	26	4	70,8	1,9	827	165	458	6	35709	128
	Porausliete	<LOD	10	<LOD	16	127	5	32	2	7,6	1,3	57	4	95	2	1010	194	549	7	45622	164
	Porasojja	<LOD	10	<LOD	16	88	4	27,2	1,9	13,6	1,2	53	4	76,1	2	564	153	446	6	33909	122
Keskiarvo		<LOD		<LOD		134		37		10		83		100		890		553		48470	
Mediaani						88		31		8		45		98		838		531		48227	
Minimi						38		10		4		15		49		427		267		21900	
Maksimi						427		215		26		793		152		1846		975		81610	
Keskihajonta						97		27		5		115		22		315		126		12607	

LOD = kenttämittarin määrittämä toteamisraja

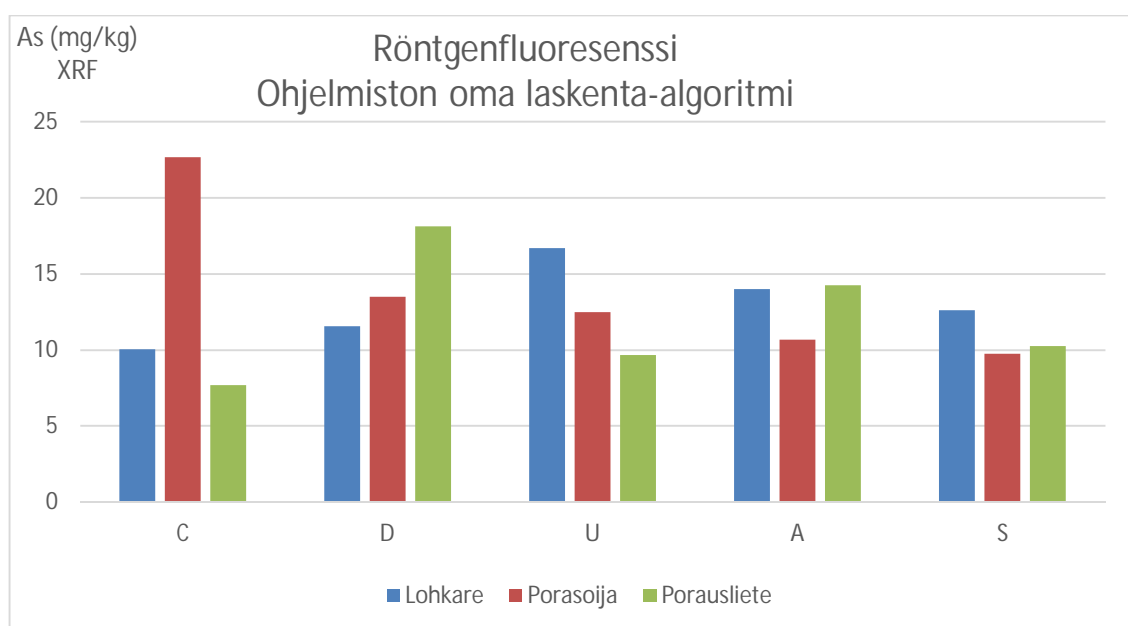
n/a = ei luotettavaa mittaustulosta mittausvirheen takia

Kenttämittarimenetelmällä mitattujen alkuainepitoisuuksien perusteella laskettiin keskimääräiset alkuainepitoisuudet kaikille analyysille jokaisessa näytetyypissä. Tulosten perusteella voidaan vertailla eri näytetyyppien välisiä eroja esimerkiksi näytteenotossa tai näytteenkäsittelyvälineistössä syntyvän kontaminaation osalta. Keskimääräiset alkuainepitoisuudet on esitetty liitteen 7 kuvaajissa.

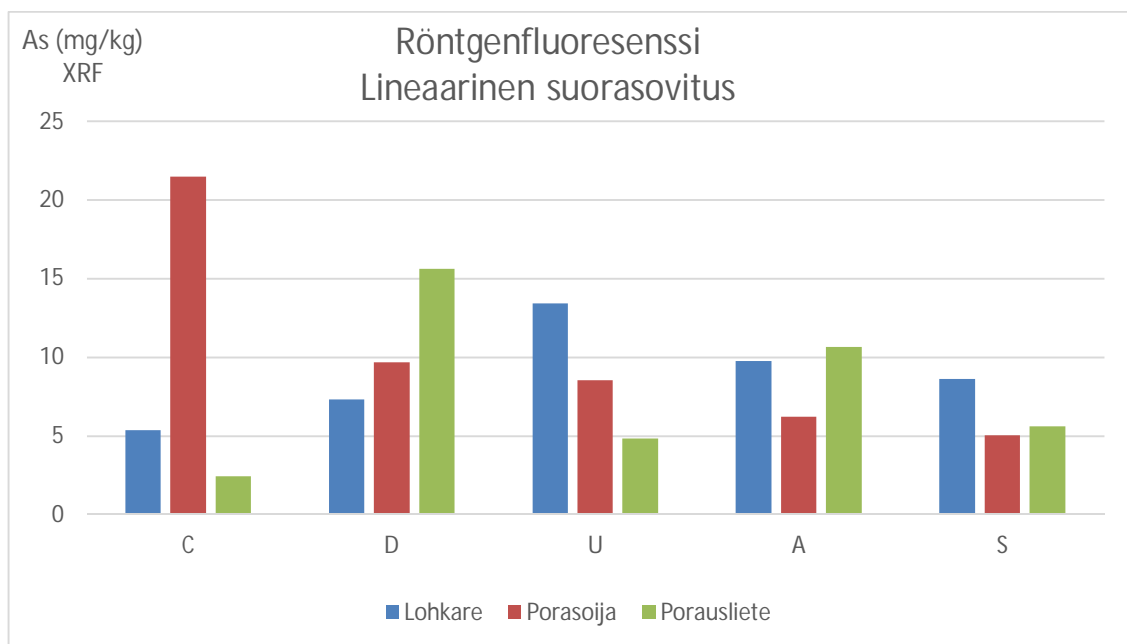
Hivenmetalleista selkeitä eroja eri näytetyyppien välillä oli havaittavissa alkuaineilla: Cr, Cu, Ni ja W. Edellä mainittujen alkuaineiden pitoisuudet olivat korkeammat porasoija- ja porauslietenäytteissä kuin lohkarenäytteissä. Porauslietenäytteissä esiintyi muita näytetyyppejä enemmän alkuaineita Ti, Fe ja Zn. Muiden hivenalkuaineden, kuten Hg, Pb, Rb, S, Se, Sr, Th, V ja Zr sekä pääalkuaineiden Fe, K ja Ca pitoisuudet olivat hyvin tasaisia eri näytetyyppien välillä.

8.3 Röntgenfluoresenssispektrometrianalyysin tulokset

Laboratorio-XRF-laitteella mitatut arseenipitoisuudet on esitetty kuvissa 8.2 ja 8.3. Kuvassa 8.2 on esitetty näytteiden arseenipitoisuudet laskettuna ohjelmiston omalla laskenta-algoritmilla ja vastaavasti kuvassa 8.3 on käytetty yksinkertaista lineaarista suora-sovitusta.



Kuva 8.2. Röntgenfluoresenssispektrometrillä mitatut arseenipitoisuudet laskettuna käyttäen analyysiohjelmiston omaa laskenta-algoritmia.



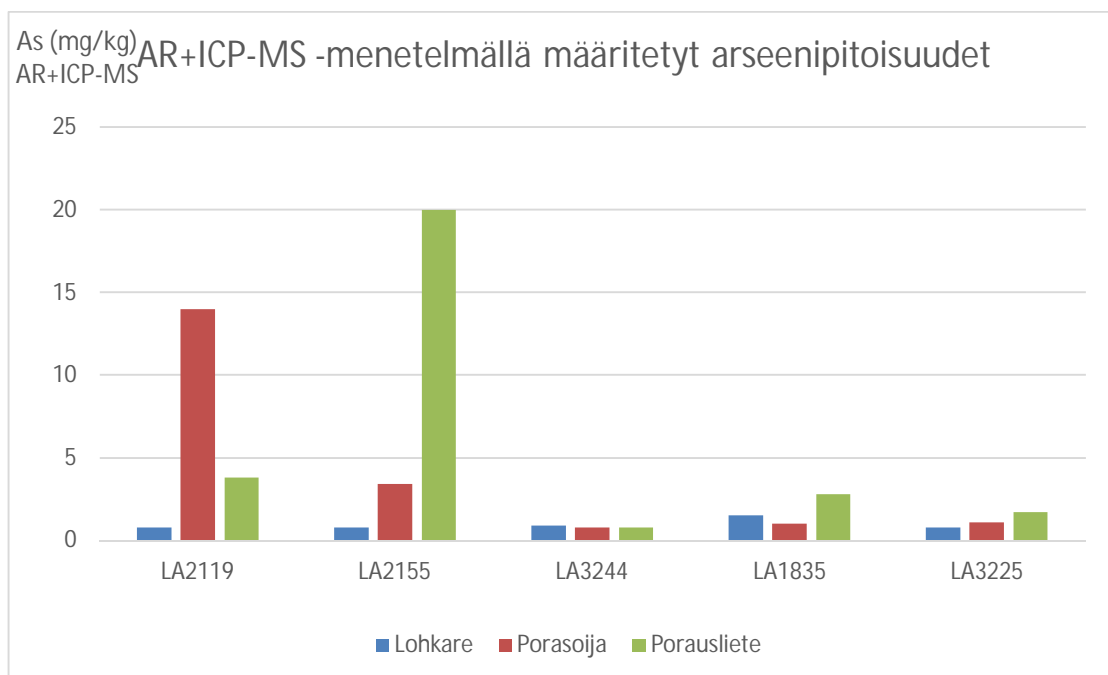
Kuva 8.3. Röntgenfluoresenssispektrometrillä mitatut arseenipitoisuudet laskettuna käyttäen yksinkertaista lineaarista suorasovitusta.

Näytteistä määritetyt arseenipitoisuudet ovat verrattain tasaisia näytepisteissä A ja S, eikä eri näytteenottotapojen välillä ole suurta pitoisuuseroa (alle 11 mg kg^{-1}). Näytteissä $C_{\text{porasoija}}$, $D_{\text{porausliete}}$ ja U_{lohkare} on todettu näytepisteiden muihin näytetyyppeihin verrattuna suurempia arseenipitoisuuksia, joista suurin pitoisuus on näytteessä $C_{\text{porasoija}}$ havaittu yli 20 mg kg^{-1} molemmilla laskentamenetelmillä.

Mitatuissa arseenipitoisuuksissa ei ole laskentamenetelmien välillä suurta eroa kalibrointialueen yläpäässä. Erityisesti näytteiden $C_{\text{porasoija}}$, $D_{\text{porausliete}}$ ja U_{lohkare} arseenipitoisuudet ovat samaa suuruusluokkaa molemmilla menetelmillä. Sen sijaan kalibrointialueen keski- ja alkuvaiheilla pitoisuudet ovat huomattavasti suurempia käytettäessä analyysiohjelmiston omaa laskenta-algoritmia. Pienin mitattu pitoisuus on näytteessä $C_{\text{porausliete}}$, jonka arseenipitoisuus on $2,44 \text{ mg kg}^{-1}$ käyttäen lineaarista suorasovitusta ja $7,12 \text{ mg kg}^{-1}$ käyttäen analyysiohjelmiston algoritmia.

8.4 AR+ICP-MS -menetelmällä varmennetut pitoisuudet

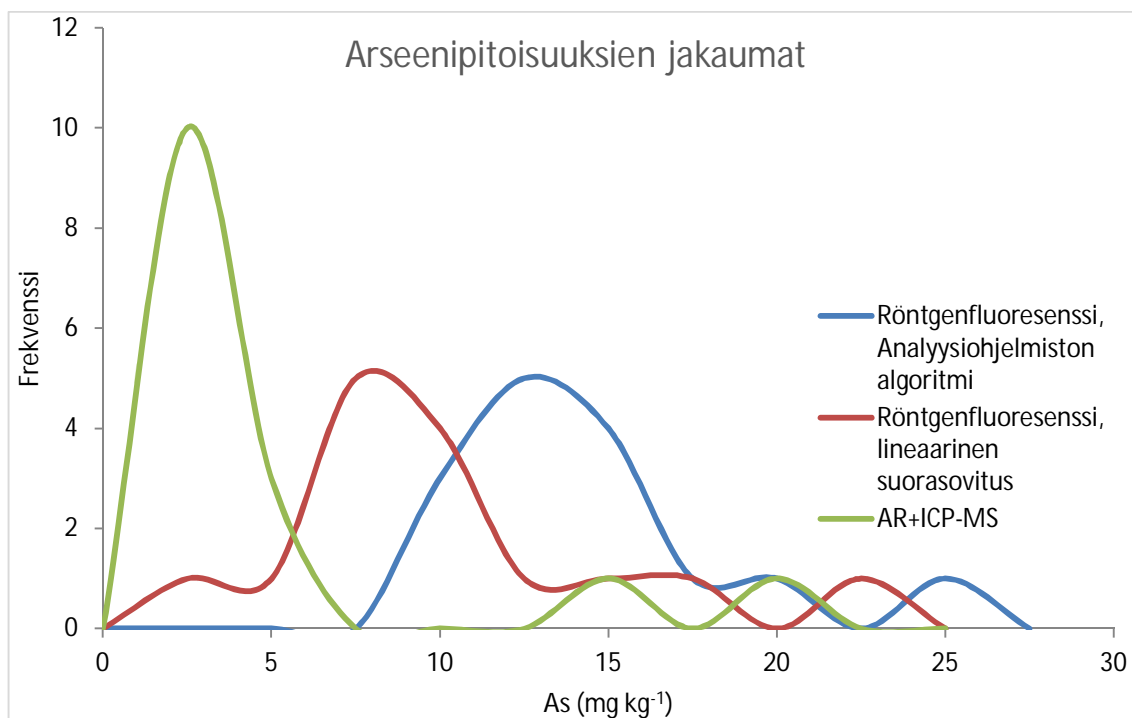
Vertailumenetelmällä mitatut pitoisuudet on esitetty kuvassa 8.4. Tuloksista käy ilmi, että kuningasvesiliukoiset arseenipitoisuudet ovat kolmessa näytteessä kokonaisuudessaan hyvin pieniä. Näytteissä $C_{\text{porasoija}}$ ja $D_{\text{porausliete}}$ on havaittu huomattavasti keskimääräistä suurempia pitoisuuksia, jotka ovat suuruusluokaltaan verrattavissa sekä kenttämittari-että röntgenfluoresenssimenetelmällä saatuihin tuloksiin. Kummassakin näytepisteessä lohkarinäytteestä määritetyt pitoisuudet vastaavat kuitenkin kallioperän keskimääräisiä pitoisuuksia.



Kuva 8.4. Kuningasvesiliukoiset arseenipitoisuudet määritettynä AR+ICP-MS-menetelmällä.

8.5 Määrittämenetelmien vertailutuloksia

Pitoisuusmäärittämiin käytettyjen menetelmien vertailutuloksia on esitetty liitteen 8 kuvissa. Kaikilla menetelmillä määritettyjen pitoisuuksien jakaumat on esitetty kuvassa 8.5, josta käy ilmi myös tulosten poikkeama vertailumenetelmästä. Kenttämittarilla mitattuja pitoisuuksia ei voitu sisällyttää kuvaajaan, koska laitteesta ei saa näkyviin toteamisrajan alapuolelle jääneitä pitoisuuksia. Pääosa vertailumenetelmällä määritetyistä pitoisuuksista on alle 5 mg kg^{-1} . Sen sijaan röntgenfluoresenssimenetelmällä määritetyt pitoisuudet ovat systemaattisesti suurempia vertailumenetelmään verrattuna. Keskimääräinen poikkeama on suurempi ohjelmiston omalla laskenta-algoritmilla määritetyillä pitoisuuksilla kuin lineaarisella suorasovitteella määritetyillä pitoisuuksilla.



Kuva 8.5. Määritettyjen arseenipitoisuuksien jakaumat eri menetelmillä. Kuvaajaan ei ole otettu mukaan kenttämittarilla saatuja arseenipitoisuuksia. Aineiston perusteella on laskettu eri pitoisuuksien esiintymistiheyksiä, joiden frekvenssi on havaittavissa kuvaajasta. Kuvaajasta on havaittavissa, että suurin osa AR+ICP-MS-menetelmällä havaituista pitoisuuksista sijoittuu pitoisuusalueelle 0 – 5 mg kg⁻¹, kun taas XRF-menetelmä tuottaa systemaattisesti suurempia pitoisuuksia ja suurempaa hajontaa.

8.6 Vesinäytteiden analyysitulokset

Vesinäytteistä mitattu pH, kiintoainepitoisuus sekä liukoisen arseenin pitoisuus on esitetty taulukossa 8.2. Vesinäytteistä mitatut pH:n arvot ovat pääosin yli 9 eli tunnelin poistovesi on emäksistä. Kaikissa näytteissä, joista arseeni on analysoitu, arseenipitoisuus on alle 3 µg l⁻¹.

Taulukko 8.2. Vesinäytteiden analyysitulokset.

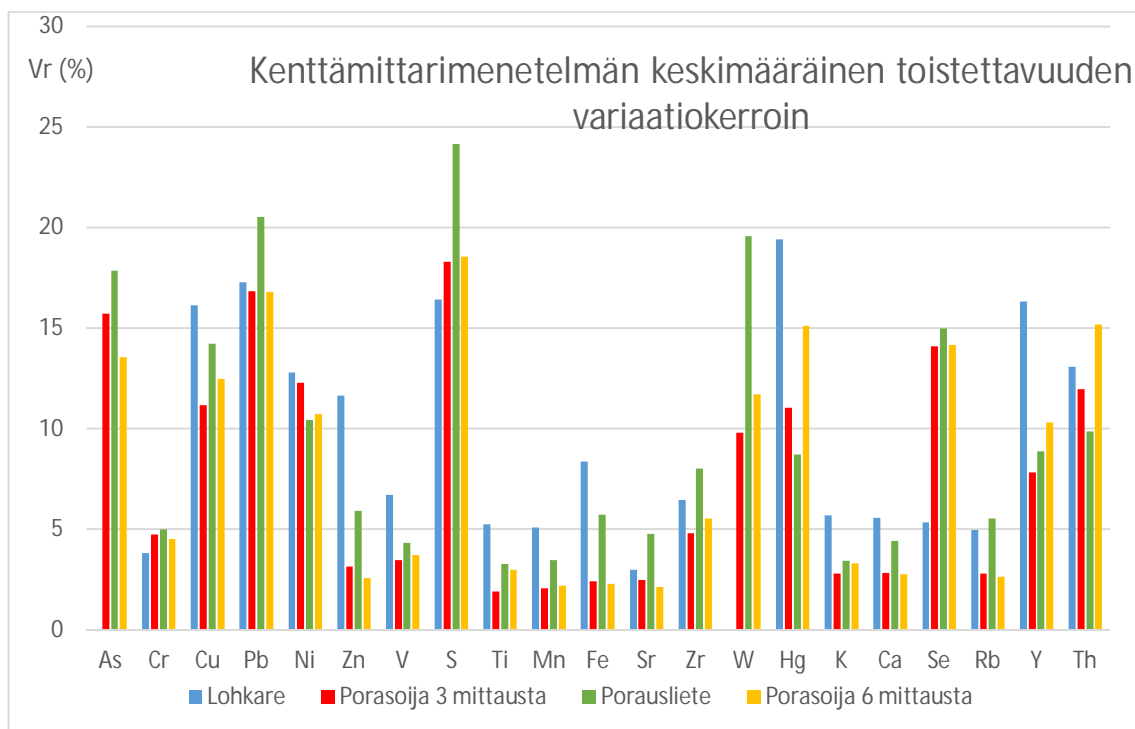
Näyte	pH	A _{Siukoinen} μg l ⁻¹	Kiintoaine mg l ⁻¹
Työmaa X 1	9,4	3	307
Työmaa X 2	11,2		108
Työmaa X 3	10,8		67,9
Työmaa Y 1	8,7	3	
Työmaa Y 2	11,8		
Työmaa Y 3	9,8		
Työmaa Y 4	10,4	1	148
Työmaa Y 5	10,1		173
Työmaa Y 6	10,3		169
Työmaa Z 1	10,4	2	
Työmaa Z 2	7,5		192
Työmaa Z 3	9,6		28,1
Työmaa Z 4	11,7		166

8.7 Menetelmien validoinnin tulokset

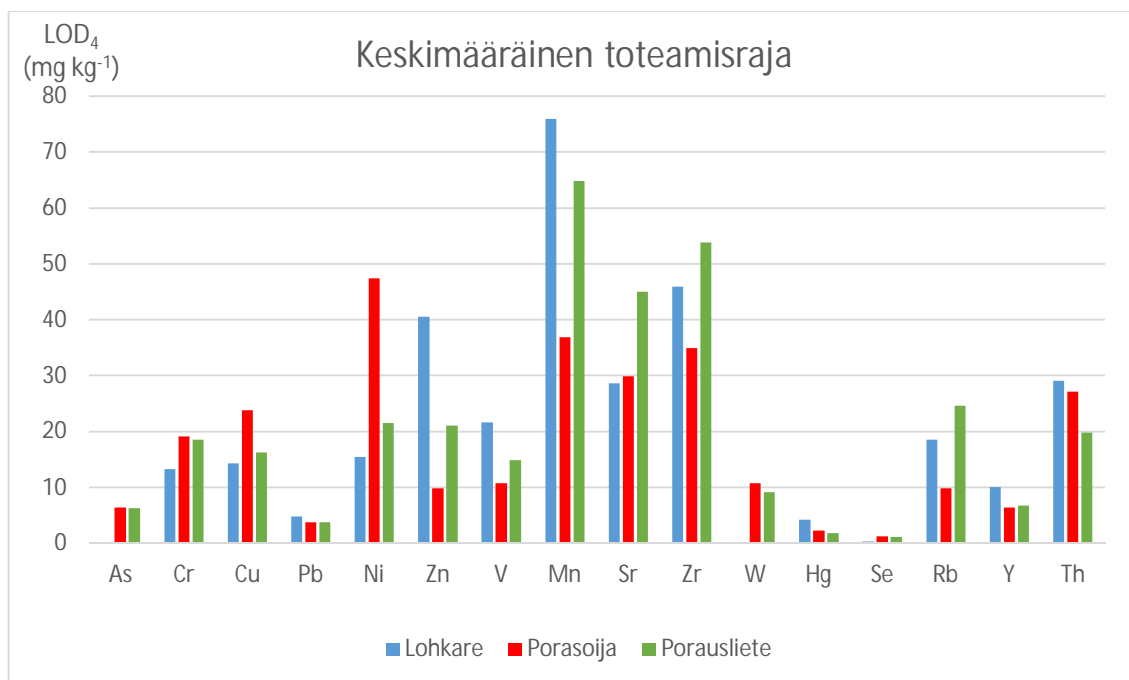
8.7.1 Kenttämittarimenetelmän validoinnin tulokset

Kenttämittarimenetelmä validoitiin menetelmästandardin mukaisesti. Menetelmälle määritetty keskimääräinen toistettavuuden variaatiokerroin v_r ja keskimääräinen toteamisraja LOD_4 on esitetty kuvissa 8.6, 8.7 ja 8.8 eri alkuaineille. Arseenin osalta tulokset on laskettu käyttäen vain niitä näytteitä joissa arseenia havaittiin, joten tulokset eivät edusta tilastollisesti merkittävää otosta. Koska yhdessäkään lohkenäytteessä arseenipitoisuuden rinnakkaismittausten keskiarvo ei ylittänyt laitteen omaa toteamisrajaa, ei arseenin toistettavuuden variaatiokerrointa voitu kyseiselle näytetyypille määrittää.

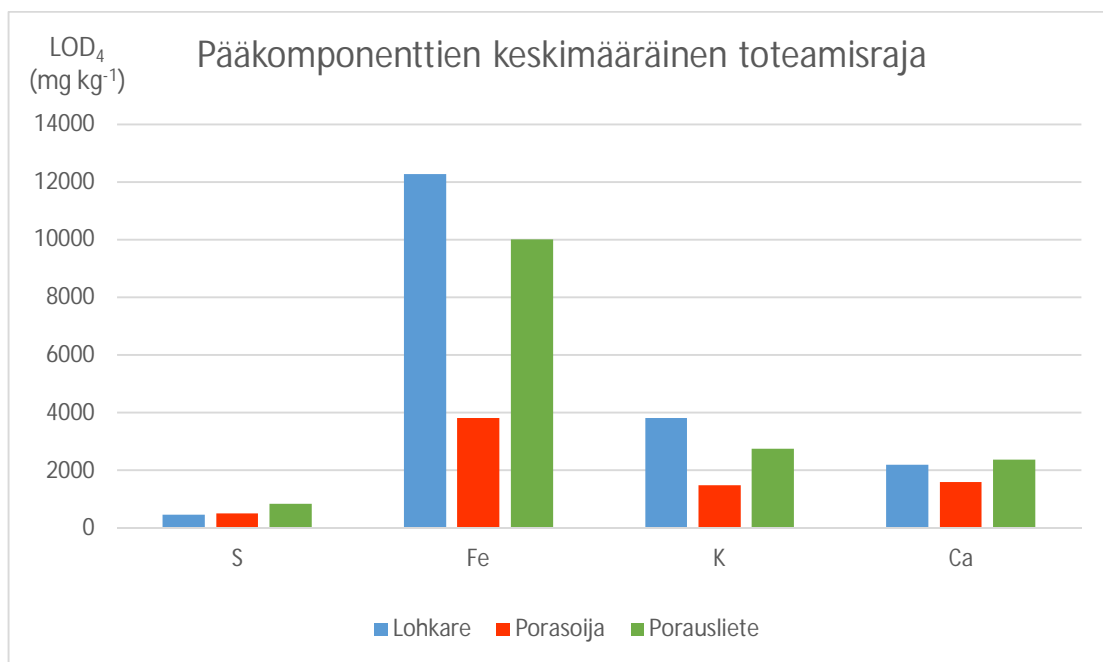
Koska analyysivaiheessa haluttiin selvittää myös rinnakkaismittausten määrän vaikutusta arseenin ja muiden hivenmetallien määrittämisen toistettavuuteen, on kuvassa 8.5 esitetty vastaavat toistettavuuden arvot myös kuudelle mittaukselle. Tarkemmin tämän validointivaiheen toteutusta on selostettu kappaleessa 7.7.1.



Kuva 8.6. Kenttämittarimenetelmälle määritetty keskimääräinen toistettavuuden variaatiokerroin v_r . Arseenin toistettavuus on laskettu vain yhden näytepisteen perusteella.



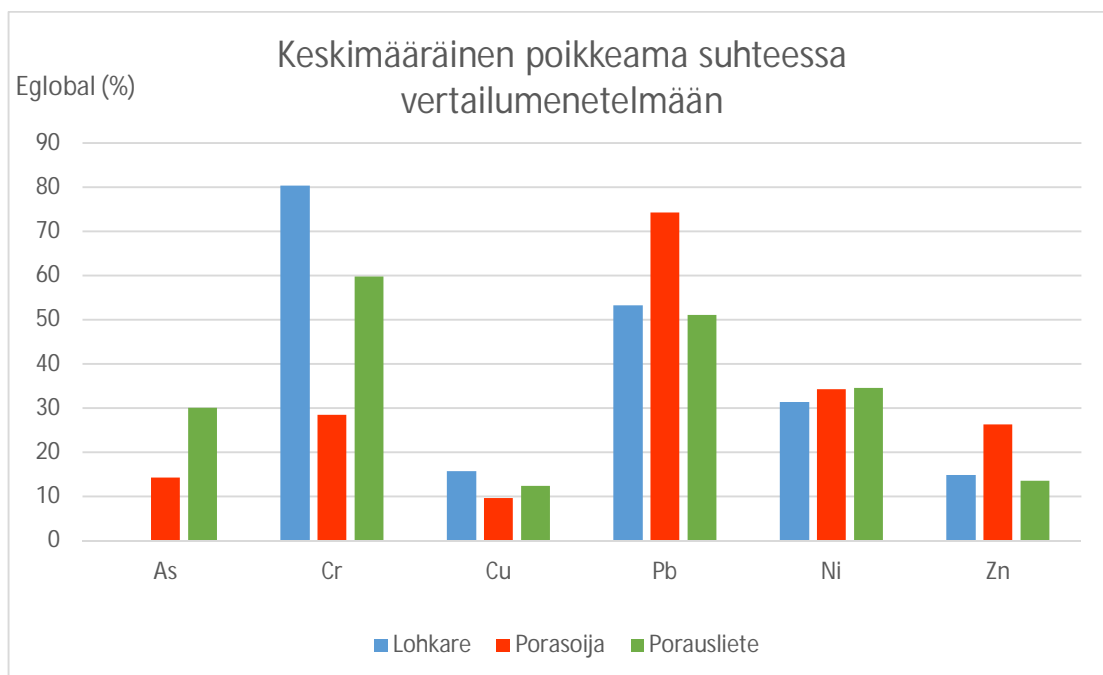
Kuva 8.7. Hivenalkuaineiden keskimääräinen toteamisraja. Arseenin toteamisraja on laskettu yhden näytepisteen tulosten perusteella.



Kuva 8.8. Mitattujen pääkomponenttien toteamisrajat.

Validoinnissa käytetyistä 9 näytepisteestä tarkistettiin jokaisen alkuaineen toistettavuuden variaatiokerroin jokaiselle näytetyypille. Toistettavuuden variaatiokerroin ylitti standardin raja-arvon (30 %) yhdessä porauslietenäytteessä rikin osalta ja yhdessä näytteessä lyijyn osalta. Lohkarenäytteissä toistettavuuden variaatiokerroin ylitti raja-arvon yhdessä näytteessä sinkin ja elohopean osalta ja yhdessä näytteessä nikkelin osalta. Porasoijanäytteistä yhdessä näytteessä volframin sekä yhdessä näytteessä lyijyn pitoisuuden variaatiokerroin ylitti standardin raja-arvon.

Poikkeamaa suhteessa vertailumenetelmään (AR+ICP-MS) tutkittiin määrittämällä keskimääräinen poikkeama E_{global} (%). Kenttämittarimenetelmän keskimääräinen poikkeama vertailumenetelmästä on esitetty kuvassa 8.9. Koska arseenin pitoisuus ylitti laitteiston oman toteamisrajan vain kahdessa näytteessä, ei porauslietteelle ja porasoijanäytteelle määritetty poikkeama edusta tilastollisesti riittävää otosta. Pienimmät poikkeamat suhteessa vertailumenetelmään esiintyivät arseenin, kuparin, nikkelin ja sinkin pitoisuuksissa. Sen sijaan kromin ja lyijyn pitoisuudet poikkesivat huomattavasti vertailumenetelmällä mitatuista pitoisuuksista. Näytetyyppien välistä hajontaa esiintyi eniten kromipitoisuuden poikkeamassa. Porasoijanäytteiden kenttämittarilla saatu kromipitoisuus oli verrattavissa vertailumenetelmän tuloksiin.



Kuva 8.9. Kenttämittarimenetelmän keskimääräinen poikkeama vertailumenetelmällä saatuihin pitoisuuksiin. Arseenipitoisuuden poikkeaman laskennassa on käytetty vain yhtä näytettä sekä porauslietteen että porasoijanäytteen osalta.

Mittausajan vaikutusta kenttämittarimenetelmän poikkeamaan tutkittiin pidemmällä mittausajalla mitatuista näytteistä. Näytteessä, jossa havaittiin arseenia jo lyhyellä mittausajalla, pidemmällä mittausajalla saatu pitoisuus nousi, mutta poikkeama pysyi samana. Sen sijaan pidemmällä mittausajalla alettiin muissa näytteissä havaita pienempiä arseenipitoisuuksia, mutta ne poikkesivat huomattavasti vertailumenetelmän arvoista, jolloin keskimääräinen poikkeama nousi suureksi (yli 240 %). Muilla alkuaineilla poikkeama pysyi samassa suuruusluokassa, mutta nousi hieman kromin, kuparin ja nikkelin osalta. Poikkeama vertailumenetelmällä saatuihin pitoisuuksiin laski lyijyn ja sinkin kohdalla hieman. Pidemmän mittausajan keskimääräiset poikkeamat on täydennetty liitteen 9 kuvaajaan.

Poikkeamaa vertailumenetelmään tutkittiin myös lineaarisen regression avulla, minkä tulokset on esitetty liitteessä 10. Regressiosovitteessa jätettiin huomioimatta selvät karkeat poikkeamat. Porasoijanäytteissä korrelaatiokerroin R^2 oli erinomainen ($>0,97$) alkuaineille Cr, Cu ja Ni sekä hyvä ($> 0,90$) alkuaineelle Zn. Lyijyn korrelaatiokerroin oli kohtalainen (0,87). Lohkarenäytteissä saatiin niin ikään hyviä tuloksia alkuaineille Cu ja Ni ja Zn ($> 0,95$), mutta korrelaatiota ei havaittu lainkaan alkuaineelle Pb. Kromin korrelaatio on kohtalainen ($>0,82$). Kokonaisuudessaan huonoimpia tuloksia saatiin porausliete-näytteillä, joissa korrelaatiota ei havaittu lainkaan alkuaineille Pb ja Zn. Korrelaatio alkuaineille Cr ja Cu on kohtalaisella tasolla ($>0,84$) ja erinomaisella tasolla alkuaineelle

Ni (>0.89). Arseenille ei ollut tarpeeksi toteamisrajan ylittäviä tuloksia korrelaatiokertoimen määrittämiseksi. Pidemmällä mittaussajalla saatiin porasoijanäytteistä kuitenkin kohtalainen korrelaatio (0.89) myös arseenille, mutta tulokset eivät edusta riittävää otosta.

Laitteen kalibrointivaiheessa tarkastettiin myös laitteen antamat pitoisuudet sertifioituille NIST-referenssimateriaaleille. Mittausten perusteella arseenipitoisuudet poikkesivat referenssiarvoista vain muutamia mg kg^{-1} , vaikka samassa näytteessä oli lyijyä noin satakertainen pitoisuus.

8.7.2 Röntgenfluoresenssimenetelmän validoinnin tulokset

Röntgenfluoresenssimenetelmälle määritetyt validointiparametrit on esitetty taulukossa 8.3. Validointiparametrien määrittämiseksi tehdyistä laskelmista on esitetty esimerkki liitteessä 11. Molemmat toteamisrajat olivat lineaarisessa suorasovitteessa huomattavasti pienemmät kuin ohjelmiston algoritmilla määritettävässä menetelmässä. Kokeellinen toteamisraja (LOD_2) oli teoreettista toteamisrajaa suurempi molemmilla analyysimenetelmillä. Teoreettinen analyysitarkkuus (TAP) oli ohjelmiston laskenta-algoritmilla yhtä suuri kuin kokeellinen analyysitarkkuus. Lineaarisella suorasovituksella teoreettinen analyysitarkkuus poikkesi kokeellisesta 23 %, joka on Rousseaun (2001b) suositteleman maksimiarvon (50 %) alapuolella.

Kokonaisepävarmuus E_{total} oli pienempi analyysiohjelmiston omalla laskenta-algoritmilla verrattuna lineaariseen suorasovitteeseen. Suurin tulosten hajonnan aiheuttaja oli näytteen valmistelu, mikä voidaan havaita näytteen valmistelun aiheuttaman epävarmuuden $E_{näyte}$ suuresta arvosta. Ohjelmiston omalla laskenta-algoritmilla laskentavirheiden osuus kokonaisvirheestä oli huomattavasti pienempi kuin lineaarisella suorasovitteella. Poikkeama E_{global} määritettiin erikseen näytteille, joiden arseenipitoisuus oli menetelmän määrittämisrajalla tai sen yläpuolella sekä määrittämisrajan alapuolella oleville näytteille. Määrittämisrajan alapuolella poikkeaman arvo on huomattavan suuri molemmilla analyysimenetelmillä, mutta lineaarisella suorasovitteella saatujen tulosten poikkeama oli keskimäärin pienempi kuin analyysiohjelmiston omalla algoritmilla laskettujen pitoisuuksien poikkeama. Sen sijaan määrittämisrajan yläpuolella poikkeama on kohtalainen eli alle 40 % molemmilla menetelmillä määritetyille pitoisuuksille.

Taulukko 8.3. Röntgenfluoresenssimenetelmän validointitulokset arseenille.

Analyysimenetelmä	Parametri		yksikkö
Ohjelmiston laskenta-algoritmi	LOD_2	7,8	mg kg ⁻¹
	LOD_3	3,4	mg kg ⁻¹
	LDM	14,6	mg kg ⁻¹
	TAP_{KA}	1,8	mg kg ⁻¹
	EAP	1,8	mg kg ⁻¹
	E_{total}	33,7	%
	$E_{näyte}$	33,3	%
	$E_{global}(C_{As}>LDM)$	36	%
	$E_{global}(C_{As}<LDM)$	938,7	%
Lineaarinen suorasovitus	LOD_2	2,2	mg kg ⁻¹
	LOD_3	2,1	mg kg ⁻¹
	LDM	18,2	mg kg ⁻¹
	TAP_{KA}	1,8	mg kg ⁻¹
	EAP	2,3	mg kg ⁻¹
	E_{total}	45,5	%
	$E_{näyte}$	44,8	%
	$E_{global}(C_{As}>LDM)$	38	%
	$E_{global}(C_{As}<LDM)$	569,4	%
LOD_2	Kokeellinen toteamisraja nollanäytteistä määritettyjen pitoisuuksien perusteella laskettuna		
LOD_3	Kokeellinen toteamisraja nollanäytteistä mitattujen analyyttiviivojen taustaintensiteettien perusteella laskettuna		
LDM	Määrittäysraja		
TAP_{KA}	Teoreettisen analyysitarkkuuden keskiarvo		
EAP	Kokeellinen analyysitarkkuus		
E_{total}	Kokonaispöytävarmuus		
$E_{näyte}$	Näytteen valmistelusta aiheutuva virhe		
E_{global}	Keskimääräinen poikkeama suhteessa vertailumenetelmään		
C_{As}	Arseenin määritetty pitoisuus näytteessä		

9 TULOSTEN TARKASTELU

9.1 Kallioperän arseenipitoisuudet

Kenttämittarilla määritetty arseenipitoisuuden keskiarvo ylitti laitteen oman toteamisrajan ($10 - 12 \text{ mg kg}^{-1}$) vain kahdessa näytteessä. Lisäksi toteamisraja ylittyi kolmen näytteen yksittäisissä rinnakkaismittauksissa, mutta mittausten keskiarvo ei ylittänyt määrittäysrajaa. Seuraavassa tarkastellaan tarkemmin niitä yksittäisiä näytepisteitä, joissa havaittiin sekä silmämääräisesti että määritysten avulla arseenipitoisuuden mahdollisesti vaikuttavia erityispiirteitä.

9.1.1 Näytepiste C

Näytepisteessä C on arseenia havaittu kenttämittarilla vain porasoijanäytteessä (12 mg kg^{-1}). Porauslietenäyte ja lohkarenäyte eivät ole arseenipitoisia myöskään AR+ICP-MS- tai XRF-menetelmillä. Rikkiä on havaittu kenttämittarilla ainoastaan porauslietenäytteessä.

Näytteenoton yhteydessä katkon kallioperä on todettu koostuvan poikkeuksellisen paljon tummia mineraaleja sisältävästä kiillegneissistä. Katkossa on havaittu runsaasti ruosteista rakoilua, joka on näkynyt myös katkon pohjalla olevassa louheessa (kuvat 9.1 ja 9.2), josta porasoija- ja lohkarenäytteet on otettu. Lisäksi osa lohkarista on havaittu silmämääräisesti osittain rapautuneiksi. Näytteenoton yhteydessä ei ole havaittu kiisumineraaleja.



Kuva 9.1. Ruosteista louhetta näytepisteessä C



Kuva 9.2. Lähikuva ruosteisesta ja osittain rapautuneesta lohkarista näytepisteessä C

Näytteenottodokumentaatian ja näytetyyppien välisten arseenipitoisuuserojen perusteella voidaan päätellä, että näytepisteessä C arseeni esiintyy pääosin sitoutuneena ruosteisten

rakopintojen täytemineraaleihin, jotka ovat tässä tapauksessa raudan oksihydroksideja. Raudan oksihydroksidit adsorboivat arseenia voimakkaasti esimerkiksi pohjavedestä. Tässä tapauksessa on todennäköistä, että kallioraoissa liikkunut pohjavesi on saostanut oksihydroksidimineraalit kiven rakopinnoille ja samalla kalliopohjaveden arseenia on sitoutunut mineraaleihin adsorptiolla ja/tai kersaostumalla.

On mahdollista, että rakopintojen arseenipitoisten mineraalien vaikutus kokoomanäytteen arseenipitoisuuteen on tässä näytepisteessä ylikorostunut porasoijanäytteessä. Toisaalta porasoijakokoomanäytteen verrattain suuri osanäytemäärä (15 osanäytettä) tekee mahdolliseksi sen, että loh karenäytteeseen (3 osanäytettä) ei ole päätyty yhtään arsenipitoista loh karettä, kun taas porasoijanäytettä otettaessa on läpäisty muutamia erittäin arseenipitoisia loh kareita. Porauslietenäytteen alhainen arseenipitoisuus käy kuitenkin yhteen loh karenäytteen alhaisen pitoisuuden kanssa, mikä tukee tulkintaa siitä, että rakomineraalien vaikutus porasoijanäytteessä on ylikorostunut. On kuitenkin mahdollista, että kalliota porattaessa huuhteluvesi on liuottanut osan porauslietteeseen päätyneistä rauta-hydroksidimineraaleista, jolloin myös arseeni on päätynyt poistohuuhteluveden mukana muualle.

9.1.2 Näytepiste D

Näytepisteessä D havaittiin kenttämittarilla arseenia vain yhdessä rinnakkaismittauksessa porauslietenäytteessä. Sen sijaan porauslietenäytteen kohonnut arseenipitoisuus oli selvästi havaittavissa sekä XRF- (18 mg kg^{-1}) ja AR+ICP-MS-menetelmillä (20 mg kg^{-1}). Kenttämittarilla on havaittu myös toteamisrajan ylittävä rikkipitoisuus porauslietenäytteessä. Näytepisteen muissa näytetyypeissä pitoisuudet olivat alhaisia. Näytteenottodokumentaation mukaan osassa katkoa on ollut runsaasti sekä paikoittain savitäytteistä rakoilua.

Näytepiste D on näytepisteistä ainoa, jossa arseenipitoisuus näyttäisi korreloivan kiisujen esiintymisen ja rikkipitoisuuden kanssa. Porasoija- ja loh karenäytteissä ei kuitenkaan ole havaittu merkittävästi taustapitoisuuksia suurempia arseenipitoisuuksia. Tämä on mahdollisesti selitettävissä porauslietenäytteen edustavuudella. On mahdollista, että porauslietenäyte edustaa suurempaa kiisupitoista rikastumaa katkossa, joka ilmenee vain osassa katkoa sen jälkeen, kun katko on tyhjennetty louheesta. Toisaalta porauslietteeseen on voinut päätyä arseenipitoista rakotäytettä esimerkiksi katkossa esiintyvistä saviraoista, joissa arseenipitoisuus on ollut mahdollisesti koholla. Koska loh karenäytteiden ja porasoijanäytteiden otossa on vältelty loh kareiden pinnoilla olevia rakotäytteitä, on mahdollista että niiden vaikutus ei näy arseenipitoisuuksissa lainkaan. Tulosten perusteella on todennäköistä, että tässäkin tapauksessa arseenipitoisuus on selitettävissä arseenin esiintymisellä rakotäytteissä.

9.1.3 Näytepiste A

Koska arseenin tiedetään rikastuneen Pirkanmaalla erityisesti tektonisiin rakenteisiin, kuten ruhjeisiin ja hiertovyöhykkeisiin, päätettiin näytepiste A ottaa lähempään tarkasteluun. Näytteet on otettu katkosta, joka sijaitsee kiillegneissin liuskeisuutta mukailevassa hiertovyöhykkeessä. Kiviaines on näytteenottodokumentaation perusteella osittain rapautunut ja katkossa esiintyy paljon savitäytteistä ja ruosteista rakoilua. Katkossa esiintyy myös runsaasti kiisumineraaleja, joita on ollut havaittavasti myös loh karenäytteen osanäytelohkareissa. Kiisumineraalien esiintyminen katkossa oli niin runsasta, että näytteenoton yhteydessä arvioitiin kivilaji potentiaalisesti aineiston arseenipitoisimmaksi näytteeksi.

Näytteistä mitatut arseenipitoisuudet sen sijaan ovat verrattain pieniä. Kenttämittarilla arseenia ei ole havaittu lainkaan varsinaisissa mittauksissa. Porasojanäytteestä mitattiin kuitenkin toteamisrajan ylittävä pitoisuus (8 mg kg^{-1}) käyttäen pitkää analyysiaikaa. XRF-menetelmällä saadut arseenipitoisuudet ovat hieman koholla ($10 - 14 \text{ mg kg}^{-1}$) kaikissa näytetyypeissä, mutta pitoisuudet ovat alle menetelmän määritysrajan. Myös AR+ICP-MS-menetelmällä saadut pitoisuudet ovat verrattain pieniä ($< 2,8 \text{ mg kg}^{-1}$). Kenttämittarilla on havaittu selvästi toteamisrajan ylittävä pitoisuus rikkiä kaikissa näytteissä, joten kiisumineraaleja on läsnä kaikissa näytetyypeissä.

Näytepisteen pitoisuustulokset ovat vahva todiste siitä, että Tampereen rantatunnelin alueella kiisumineraalien määrä ei korreloi merkittävästi kivilajin arseenipitoisuuden kanssa. Pitoisuudet ovat hieman koholla hankealueen SSTP-pitoisuuden ($2,6 \text{ mg kg}^{-1}$) ylittyessä pisteen porauslietenäytteessä, mutta kiisumineraalien runsauden huomioiden korrelaatio on vain lievä.

9.1.4 Kiisumineraalien esiintyminen ja arseeni

Tampereen rantatunnelin louhinnanaikainen arseenipitoisuuden tarkkailu on toteutettu kiisujen esiintyvyyden silmämääräisellä tarkkaillulla. Erityistä huomiota on kiinnitetty arseenikiisun esiintymiseen. Näytteenoton yhteydessä kiisumineraaleja havaittiin silmämääräisesti yhdeksässä näytepisteessä näytepisteiden kokonaismäärän ollessa 20. Kenttämittarilla havaittiin toteamisrajan ylittävä rikkipitoisuus 14 näytepisteessä ja yhteensä 20 näytteessä. Kenttämittarilla rinnakkaismittausten keskimääräinen arseenipitoisuus ylitti toteamisrajan kuitenkin vain kahdessa näytteessä. Myöskin AR+ICP-MS-menetelmällä varmennetut arseenipitoisuudet olivat pieniä ($< 3 \text{ mg kg}^{-1}$) pois lukien edellä mainitut poikkeukset. Tämän tutkimuksen perusteella arseenin ja kiisupitoisuuden välillä ei esiinny korrelaatiota. Kuvan 8.5 jakaumista voidaan havaita, että XRF-menetelmällä havaittiin keskimäärin hieman suurempia pitoisuuksia kuin AR+ICP-MS-menetelmällä niissä näytteissä, jotka sisälsivät vain vähän kuningasvesiliukoista arseenia.

Hankealueen kallioperän matalat arseenipitoisuudet edustavat tyypillistä korkeameta-morfista sedimenttikivilajia, jonka keskimääräinen arseenipitoisuus on pienentynyt me-tamorfoosin aikana. Arseenin laajamittaisempaa paikallista rikastumista myöhemmissä kehitysvaiheissa ei myöskään havaittu. Arseeni osoitti kuitenkin pienialaista rikastumista rakotäytemineraaleihin, erityisesti raudan oksihydroksideihin, mutta niiden merkitys ko-konaisuuden kannalta on usein merkityksetön.

Tämän tutkimuksen kirjallisuuslähteiden (Pitcairn et al. 2010; Large et al. 2012; Ryan et al. 2015) mukaan korkeameta-morfisissa sedimenttikivilajeissa on useimmiten hyvin vä-hän arseenia pois lukien tapaukset, joissa arseenin rikastuminen on tapahtunut isäntäkiven synnyn ja metamorfoosin huippuvaiheen jälkeen, joista yhtenä esimerkkinä voidaan mai-nita Kuikan (2014, s. 3) tutkimat arseenipitoiset epigeneettiset kulta-aiheet Pirkan-maalla. Pitcairn et al. (2010) tekemissä tutkimuksissa korkeameta-morfisissa kivilajeissa havaittu vallitseva sulfidimineraali on arseeniköyhä magneettikiisu, mutta mineraalin muuttuminen retrogradisesti rikkikiisuksi on myös yleistä (Kawakami et al. 2006, s. 445). Oleellista kuitenkin on, että metamorfoosin desulfidisaatioreaktioissa sulfidimineraalit köyhtyvät arseenista mineraalien uudelleenkiteytymisen seurauksena.

Tämän tutkimuksen tulokset sopivat hyvin esitettyyn teoriaan. Näytteenottopisteissä esiintyi paikoin runsaastikin kiisumineraaleja, mutta arseenipitoisuudet olivat edelleen verrattain pieniä. On todennäköistä, että alun perin mereen kerrostuneet turbidiitit, joista Tampereen rantatunnelin kallioperän kivilajit ovat muodostuneet, ovat ennen meta-morfoosia olleet arseenipitoisia. Metamorfoosin desulfidisaatiossa kivilajin arseenipitoisuus on kuitenkin laskenut arseenin kulkeutuessa orogeenisten fluidien mukana muualle.

Koska kiisumineraalien esiintyvyys ei ainakaan yleisellä tasolla korreloi arseenipitoisuu-den kanssa, ei tämän tutkimuksen perusteella kallioperän arseenipitoisuutta voida seurata pelkästään kiisujen esiintymistä seuraamalla. Arseenipitoiset kiisumineraalit voivat esiin-tyä kivilajeissa niin pienirakeisena piroitteena (Lehtinen et al. 2014, s. 10), ettei niiden havaitseminen silmämääräisesti ole helppoa tunneliolosuhteissa. Tapauksissa, joissa ar-seenimineraalien rikastuminen on runsasta, on mahdollista kuitenkin havaita arseenipi-toisia mineraaleja myös paljain silmin (Kuikka 2014, s. 25). Tutkimuksen perusteella on perusteltua käyttää kallioperän arseenipitoisuuden seurantaan myös kallonäytteenottoa yhdistettynä sopiviin analyytisiin menetelmiin.

9.2 Vesinäytteiden arseenipitoisuudet

Tunnelin poistovesistä analysoidut liukoisen arseenin pitoisuudet olivat verrattain alhai-sia, maksimissaan $3 \mu\text{g l}^{-1}$, joten arseenipitoisuus alittaa selvästi (STM 442 2014) asetuk-sen $10 \mu\text{g l}^{-1}$ raja-arvon. Vesinäytteistä analysoidut pH-arvot olivat kuitenkin huomatta-van korkeita, mikä indikoi räjähdysaineperäistä kuormitusta poistovesissä.

Arseenin liukoisuuden tiedetään olevan suurimmillaan happamissa ja emäksisissä olosuhteissa. Vesinäytteistä analysoidun *pH*-arvon perusteella voidaan arvioida, että tunnelin pohjalla virtaava vesi liuottaa pohjan kiviaineksen arseenia tehokkaammin kuin neutraaleissa olosuhteissa.

Tunnelin poistovesi on yhdistelmä tunneliin porauksen huuhteluvedeksi pumpattavaa Näsijärven vettä ja tunneliin vuotavaa kalliopohjavettä. Suunnitteluvaiheen selvitysten perusteella alueen kalliopohjaveden arseenipitoisuudet ovat saman suuruisia tai hieman suurempia ($0,57 - 7,80 \mu\text{g l}^{-1}$) kuin poistovedestä mitatut pitoisuudet. Näsijärvestä suunnitteluvaiheessa otettujen pintavesinäytteiden arseenipitoisuus on pieni, keskimäärin $0,40 \mu\text{g l}^{-1}$.

Tulosten perusteella tunnelin poistoveden arseenipitoisuudet ovat samalla tasolla tai pienempiä, kuin tunneliin päätyvän veden. On mahdollista, että osa kalliopohjaveden arseesta pidättyy jo tunnelissa, sillä tunneliin vuotava pohjavesi hapettuu nopeasti, jolloin liukoinen ferrorauta (Fe^{2+}) hapettuu ferriraudaksi (Fe^{3+}). Ferrirauta saostuu oksihydroksideina, jotka jäävät kuvassa 9.3 näkyvän vuotavan porareian ympärille.



Kuva 9.3. Kalliopohjavettä vuotava porareikä, jossa raudan hapettumisen seurauksena saostuvat raudan oksihydroksidit jäävät tunnelin seinälle. On todennäköistä, että myös pohjaveden arseeni pidättyy tehokkaasti saostuviin oksihydroksidifaaseihin.

Raudan oksihydroksidit pidättävät tehokkaasti arseenia sekä adsorptiolla että keraasaostuksella. On mahdollista, että tunneliin vuotavan pohjaveden arseenia pidättyy jo tunnelissa syntyviin raudan oksihydroksideihin. Ilmiö on havaittu myös ASROCKS-hankkeessa rautapitoisten maapohjavesien purkauspaikoilla (Lehtinen et al. 2014, s. 21). Ilmiötä tulisi vielä tutkia ja arseenin esiintymistä kalliopohjaveden purkautumiskohtien ruosteisissa saostumissa selvittää. Myös tunneliin pumpattavalla vedellä on poistoveden arseenipitoisuuksia laimentava vaikutus, koska Näsijärven vesi ei ole kovinkaan arseenipitoista.

9.3 Arseeniriskin hallinta pitoisuustietojen perusteella

Tässä työssä arseeniriskinhallinnan tavoitteeksi otettiin arseenipitoisuuksien mittaaminen pelkän silmämääräisen tarkastelun sijaan. Saatua pitoisuusarvoja voidaan verrata useisiin viitearvoihin. Pirkanmaan ELY-keskus linjannut, että arseeni ei aiheuta esteitä louheen jatkokäytölle, jos kivilajityöstä mitattu arseenipitoisuus on pienempi kuin Pirkanmaan arseeniprovinssille annettu SSTP-arvo 26 mg kg^{-1} . Tämä vertailuarvo on kuitenkin verrattain korkea ja sisältää kaikki eteläisen Pirkanmaan arseenianomaliset vyöhykkeet. Edellä mainittujen lisäksi saatua pitoisuustietoa verrattiin Pirkanmaan kivilajikohtaisiin SSTP-arvoihin, hankealueen ennakkotutkimusten perusteella määritettyyn SSTP-arvoon sekä hankealueen lähiympäristön SSTP-arvoon. Osa SSTP-arvoista oli pienempiä kuin kenttämittarin toteamisraja arseenille. Näissä tapauksissa vertailu perustuu ainoastaan AR+ICP-MS-menetelmällä määritettyihin pitoisuuksiin.

Arseenipitoisuus oli kaikissa tutkituissa näytteissä pienempi kuin Pirkanmaan arseeniprovinssin viitearvo 26 mg kg^{-1} . Tutkittujen näytteiden perusteella kallioperästä ei havaittu sellaisia arseenipitoisuuksia, joiden perusteella louheen jatkokäyttöä olisi syytä rajoittaa. Pitoisuudet ovat pieniä myös kivilajikohtaisiin viitearvoihin verrattuna. Hatakka et al. (2014) ovat määrittäneet biotiittiparaliuskeelle, jota Tampereen rantatunnelin pääkivilajit (kiillegneissi ja kiilleliuske) ovat lähimpänä, taustapitoisuudeksi $6,3 \text{ mg kg}^{-1}$ (liite 6). Tämä taustapitoisuusarvo ylittyy muutamissa yksittäisissä näytteissä, joissa arseenipitoisuus liittyy todennäköisimmin arseenipitoisten rakomineraalien ylikorostumiseen näytteenotossa. Kaikkein pienin taustapitoisuus $2,60 \text{ mg kg}^{-1}$ määritettiin hankealueen ennakkotutkimusten perusteella ja se ylittyi 7 näytteessä, mikä on verrattain vähän suhteessa niiden näytepisteiden määrään, joissa epäiltiin esiintyvän arseenia taustapitoisuudesta poikkeavina pitoisuuksina. Hankealueelle määritetty taustapitoisuusarvo on myös lähellä AR+ICP-MS-menetelmän määritysrajaa $0,8 \text{ mg kg}^{-1}$, joten se ei välttämättä sovellu tarkoitukseen. Myöskin laskennan lähtöaineistona käytetty 20 kpl näytemäärä on riittämätön tilastollisesti merkittävän taustapitoisuusarvon laskentaan.

AR+ICP-MS-menetelmällä määritetyt pitoisuudet olivat melko lähellä ennakkoselvitysten perusteella määritettyjä hankealueen kallioperän keskimääräisiä arseenipitoisuuksia.

Näin ollen suunnitteluvaiheen selvitysten voidaan katsoa onnistuneen kallioperän arseenipitoisuuden arvioinnissa. Arseenipitoisuuksien viitearvoiksi soveltuivat ainakin koko Pirkanmaan arseeniprovinssin suurin suositeltu taustapitoisuus sekä kivilajikohtainen taustapitoisuusarvo. Pirkanmaan arseeniprovinssin SSTP-arvo oli korkea suhteessa hankealueelta määritettyihin pitoisuuksiin, koska sen laskennassa on huomioitu kaikki eteläisen Pirkanmaan arseenianomaliset vyöhykkeet. Arseenianomaalisten vyöhykkeiden vaikutusta voidaan korjata laskemalla SSTP taustapitoisuusrekisterin avulla, jolloin laskenta-aluetta rajaamalla voidaan jättää kaikkein arseenianomalisimmat alueet huomioimatta. Sen sijaan kivilajikohtainen taustapitoisuusarvo oli lähempänä tämän tutkimuksen tuloksia. Hankekohtainen taustapitoisuus taas antoi melko pessimistisen arvion kallioperän suurimmasta suositellusta arseenipitoisuudesta. Koska kenttämittarilla ei käytännössä voida päästä riittävän pieniin toteamisrajoihin, ei hankekohtaisen taustapitoisuuden käyttö arseeniriskinhallinnassa tässä hankkeessa ole tarkoituksenmukaista. Hankekohtainen SSTP on myös tässä tapauksessa hyvin lähellä AR+ICP-MS-menetelmän määritysrajaa, jolloin pelkän laboratorion mittausepävarmuuden vaikutus louheen ympäristökelpoisuuteen voi nousta kohtuuttomaksi. Hankekohtaisella SSTP-arvolla voidaan tunnistaa keskimääräisestä pitoisuudesta poikkeavat näytepisteet, mutta louheen ympäristökelpoisuutta määritettäessä tulisi käyttää arseeniprovinssikohtaista taustapitoisuutta tai taustapitoisuusrekisterin avulla laskettua taustapitoisuutta. Myös kivilajikohtainen taustapitoisuus voi antaa tietoa arseenin normaalista esiintymisestä kivilajissa, mutta arseenin rikkautumista voi tapahtua sellaisissakin kivilajeissa joiden arseenipitoisuus on normaalisti pieni.

Tunnelin poistovedestä määritetyt arseenipitoisuudet alittivat selvästi asetuksen (STM 442 2014) viitearvon $10 \mu\text{g l}^{-1}$. Poistovesien arseenipitoisuudet olivat myös samaa tasoa, kuin Pirkanmaan arseeniprovinssille määritetyt purovesien tyypilliset arseenipitoisuudet (Lehtinen et al. 2014, s. 58). Rakennushankkeen aikana tunnelin poistovedet pumpataan kaupungin jätevesiviemäriin, joten ne eivät aiheuta arseeniriskiä ympäristölle. Louhinnan jälkeen tunnelista poispumpattava vesi johdetaan hulevesiviemäriin. Koska veden arseenipitoisuudet ovat samalla tasolla alueen purovesiin nähden, ei poistoveden arseeni aiheuta ympäristökuormitusta. Poistoveden arseenipitoisuutta on kuitenkin syytä tarkkailla vielä louhinnan jälkeen, koska tunnelin hapetus-pelkistysolosuhteet ja pH voivat muuttua varsinaisen louhintatyön loputtua, jolloin arseenin liukoisuus voi lisääntyä.

9.4 Arseeniriskin hallintaan soveltuvat näytteenottomenetelmät ja näytteiden esikäsittely

Näytteenottomenetelmien välillä havaittiin eroja sekä kenttämittari- että laboratorio-analyyseissä. Myös näytteenoton yhteydessä tehtiin havaintoja, joiden perusteella menetelmän soveltuvuutta kallioperän arseenipitoisuuden määrittämiseen voidaan arvioida.

Keskeisin näytteenottomenetelmien ero aiheutui todennäköisesti rakopinnoilla esiintyvien arseenipitoisten mineraalien erisuuruuksista vaikutuksista analyysituloksiin. Toinen merkittävä ero eri näytetyyppien välille muodostui niiden raekoon perusteella eli todellisuudessa näytteiden esikäsittelyn perusteella. Lisäksi porauslietenäytteissä veden vaikutus näkyi selvästi lisääntyneenä hajontana. Koska toteamisrajan ylittäviä arseenipitoisuuksia havaittiin vain kahdessa näytteessä, menetelmien soveltuvuuden arviointia täytyy tehdä myös muiden alkuaineiden perusteella. Pitoisuusmääritysten korrelaatiota vertailumenetelmään tutkittiin myös alkuaineille Cr, Cu, Pb, Ni ja Zn.

9.4.1 Porasoijanäytteet

Porasoijanäytteet olivat kaikkein hienorakeisimpia. Silmämääräisesti niiden arvioitiin koostuvan pääosin hienoaineksesta eli alle 63 µm raekokofraktiosta. Maaperän ympäristötekniisissä kenttämittaritutkimuksissa riittävä toistettavuus on tavallisesti saavutettu näytteillä, joiden maksimiraekoko on ollut 250 µm (Parsons et al. 2013, s. 1216). On kuitenkin olemassa tutkimuksia, joiden mukaan raekoon tulisi olla maksimissaan 60 µm (Beckhoff et al. 2006, s. 422). Pääosa porasoijanäytteiden raekokofraktioista täyttää molemmat ehdot, tosin porasoijanäytteissä havaittiin paljaalla silmällä yksittäisiä biotiittisuomuja, jotka olivat hieman muun näytteen raekokoa suurempia. Syynä voi olla kiillemineraalien joustavuus, joka aiheuttaa porattaessa myös isompien kiillerakeiden muodostumista. Testatuista näytetyypeistä porasoijanäytteiden raekokojakauma oli pienin, minkä vuoksi myös toistettavuuden ja poikkeaman osalta tulokset olivat tutkimuksen parhaat. Mittausten keskimääräinen toistettavuus oli selvästi standardin vaatimusta paremmalla tasolla useimmille alkuaineille. Myös keskimääräisen toteamisrajan arvot olivat pienempiä tai pääosin yhtä suuria kuin muissa näytetyypeissä. Liitteessä 10 esitetyistä regressioanalyyseistä voidaan havaita, että porasoijanäytteistä kenttämittarilla mitattujen pitoisuuksien korrelaatio AR+ICP-MS-menetelmällä määritettyihin pitoisuuksiin oli tutkimusaineiston parhaalla tasolla. Lineaarisen regression perusteella tulokset ovat jopa erinomaisella kvantitatiivisella tasolla esimerkiksi alkuaineilla Cr, Cu ja Ni. Myös arseenille oli pitkällä mittausajalla havaittavissa kohtalainen kvantitatiivinen korrelaatio, mutta tilastollisesti merkittävien päätelmien esittäminen vaatisi lisää dataa näytteistä, joiden arseenipitoisuus on toteamisrajaa suurempi.

Porasoijanäytteen etuna on myös hyvä edustavuus tilanteissa, joissa otetaan monta osanäytettä useista eri lohkarista. Tässä tutkimuksessa porasoijanäytteet sisälsivät tyypillisesti noin 15 osanäytettä, kukin omasta lohkaristaan, joten niiden voidaan olettaa edustavan tutkittavaa aluetta melko hyvin verrattuna muihin menetelmiin, joissa osanäytteitä otettiin huomattavasti vähemmän. Osa tutkimusdatasta viittaa kuitenkin erityisesti arseenin osalta siihen, että rakopintojen mineraalit voivat aiheuttaa ylikorostumista tuloksiin. Porasoijanäytettä otettaessa vältettiin lohkariden rakopintoja ja pyrittiin poraamaan räjäytyksessä syntyneitä tuoreita lohkopintoja vastaan. On kuitenkin mahdollista, että po-

rattaessa on lävistetty rakopintoja tai osa lohkarapinnoista on sisältänyt muuttuneita vyöhykkeitä. Tämän tutkimuksen perusteella porasojanäytteenotossa tulisi kiinnittää huomiota rakotäytteisiin erityisesti tapauksissa, joissa kiviaines on muuttunut esimerkiksi lohcareiden rakopinnoilta tai louheen kiviaines on osittain rapautunutta.

Näytteenottoon kuluva aika oli porasojanäytteillä pisin tutkituista näytetyypeistä, noin 7 min. Näytteenottoon kuluva aika voitettiin kuitenkin näytteen valmistelussa, jossa näyte ainoastaan kuivattiin 24 h kenttämittarianalyysiä varten. Tulevaisuudessa voitaisiin tutkia, tarvitaanko näytteen kuivaamista koska näytteiden vesipitoisuus oli valmiiksi pieni. Parsons et al (2013, s. 1218) mukaan kenttämittarilla analysoitaessa arseenipitoisuuksien virhe lisääntyy 1,15 % jokaista vesipitoisuusprosenttia kohden. Suomalaisten kivilajien vedenimukyky on yleensä alle 1 m-%, jolloin syntyvän porasojan vesipitoisuudella ei ole merkittävää vaikutusta tuloksiin. Lisäksi porasojanäytteen poraus poravasarella aiheutti huomattavasti lämpöä, joka ainakin pintapuolisesti kuivaa näytettä entisestään. Kirjallisuuslähteiden perusteella porasojanäytteiden kentällä tehtävässä analyysissä on mahdollista saavuttaa ainakin puolikvantitatiivisia tuloksia. Koska tässä tutkimuksessa haluttiin mahdollisimman tarkkoja tuloksia, näytteet kuivattiin ennen kenttämittarianalyysiä, mutta myös kuivaamattoman näytteen analysointi on lupaava menetelmä. Näin ollen näytteen ottamiseen ja valmisteluun kuluva aika saataisiin lyhennettyä alle 15 min.

9.4.2 Porauslietenäytteet

Seuraavaksi hienorakeisimpia näytteitä saatiin porauslietteestä, joiden rakeisuus oli silmämääräisesti määritettynä pääosin hienon hiekan alueella. Kallion porauksessa syntyy myös hienoainesta, mutta sen havaittiin kulkeutuvan huuhteluveden mukana pois näytteenottopaikalta suurempien rakeiden laskeutuessa katkon pohjalle. Mikäli kaikki porauksessa syntyvät raekokofraktiot saataisiin talteen, olisi näytteen raekokojakauma enemmän hienoaineksen puolella. Kenttämittarilla tutkittuna porauslietenäytteissä näkyi selvä veden lajittava ja mahdollisesti kontaminoiva vaikutus. Osalla tutkituista alkuaineista toistettavuus (kuva 8.6) oli kokolailla samaa tasoa kuin porasojanäytteillä, mutta esimerkiksi alkuaineilla As, Cu, Fe, Pb ja S toistettavuus oli havaittavasti huonompi kuin porasojanäytteissä. Toteamisrajat (kuvat 8.7 ja 8.8) olivat pääosin samaa luokkaa kuin muissakin näytetyypeissä, tosin toteamisraja oli heikompi muihin menetelmiin verrattuna alkuaineilla Mn, Sr, Zr ja Rb. Toteamisrajojen perusteella voidaan päätellä, että näytteiden raekokojakauma on kuitenkin riittävän hienorakeinen.

Porauksessa käytettävän veden vaikutus ilmenee selvästi huonontuneina korrelaatioina suhteessa AR+ICP-MS-menetelmään. Liitteen 10 regressioanalyysistä voidaan havaita, että korrelaatiokerroin on selvästi matalampi alkuaineille Cr ja Cu. Erinomainen korrelaatio oli edelleen havaittavissa nikkelille, mutta esimerkiksi sinkille ei pystytty havaitsemaan minkäänlaista korrelaatiota. Lyijylle ei myöskään ollut havaittavissa korrelaatiota suhteessa vertailumenetelmään. Vertailutuloksista ilmenee, että porauslietteestä saatavat

pitoisuustiedot eivät vastaa yhtä hyvin vertailumenetelmän tuloksia kuin porasoijanäytteissä. Tätä tukevat myös kuvassa 8.9 esitetyt havainnot keskimääräisestä poikkeamasta suhteessa vertailumenetelmään. Poikkeama on porasoijanäytteitä suurempi alkuaineille As, Cr ja Cu.

Näytteenottoon kuluva aika oli porauslietenäytteillä lyhyt, noin 2 min. Näytteiden edustavuus voidaan arvioida myös erittäin hyväksi, koska kalliota porattaessa näyttemateriaalia kertyy koko porauksen matkalta (2 – 4 m). Näytteenotossa on kuitenkin huomioitava, että kallioperän rakomineraalien vaikutus voi ylikorostua. Tässä tutkimuksessa rakotätemineraalien vaikutus arseenipitoisuuksiin oli mahdollisesti havaittavissa näytepisteessä D, jossa loh karenäytteen ja porasoijanäytteen arseenipitoisuudet olivat normaalin kallioperän taustapitoisuuden tasolla, mutta porauslietenäytteestä mitattiin poikkeava pitoisuus. Katkoa porattaessa ei voida kontrolloida poraussuuntaa ja porauspaikkaa näytteenoton edustavuuden kannalta edullisesti, vaan porauksen parametrit määräytyvät louhintatekniisin perustein. Katkoa porattaessa ei voida myöskään havaita yksittäisiä selvästi poikkeavia rakopintoja tai muuttuneita vyöhykkeitä, joita porattavassa kalliomassassa mahdollisesti esiintyy.

Porauksessa syntyvä liete on myös erittäin vesipitoista, eikä sitä voida analysoida kenttämittarilla sellaisenaan. Koska lietenäytteet on kuivattava ennen analyysiä, venyy näytteenkäsittelyaika yli 24 h pituiseksi. Porauslietetulosten perusteella voidaan havaita myös arseenia, mutta tulosten korrelaatio vertailumenetelmään on kyseenalainen. Myöskin huuhteluveden kontaminoiva ja lajittava vaikutus lisää tulosten hajontaa. Samaan lopputulokseen ovat päädytty myös ASROCKS-hankkeen tutkimuksissa (Hatakka et al. 2013, s. 10; Lehtinen et al. 2014, s. 41).

9.4.3 Loh karenäytteet

Kaikkein karkeimpia näytteitä saatiin loh karenäytteistä, joiden rakeisuus oli esikäsittelyn jälkeen maksimissaan 1 mm eli hiekan raekokoalueella. Loh karenäytteiden hienonnus vielä hienompiin fraktioihin olisi ollut mahdollista keraamisessa myllyssä, mutta yksittäisen näytteen hienonnukseen kuluva aika olisi ollut kohtuuttoman pitkä, noin 24 h. Nykyaikaisilla volframikarbidimyllyillä hienonnukseen kuluva aikaa voidaan kuitenkin lyhentää.

Näyttemateriaalin karkeus ilmeni kenttämittarianalyysin toistettavuuden heikentymisenä. Näytteiden karkearakeisuus aiheutti sen, että loh karenäytteistä havaittiin arseenia vain yksittäisissä rinnakkaismittauksissa (taulukko 8.1). Karkearakeisuuden aiheuttama lisääntynyt hajonta ilmenee myös kenttämittarianalyysin keskimääräisissä variaatiokertoimissa (kuva 8.6), joista lisääntynyt hajonta on havaittavissa alkuaineille Cu, Zn, V, S, Ti, Mn, Fe ja Hg. Myös kuvissa 8.7 ja 8.8 esitetyt toteamisrajat tukevat havaintoa lisääntyneestä hajonnasta erityisesti alkuaineilla Zn, V, Mn ja Fe.

Lohkarenäytteiden arseenipitoisuus oli muhinkin näytetyyppeihin verrattuna pienempi myös AR+ICP-MS-menetelmällä. Sen lisäksi, että muiden näytetyyppien kontaminaatio esimerkiksi rakotäytemineraaleista on mahdollista, on mahdollista, että kuningasvesiuuttoon päätyy karkeita rakeita, joissa on arseenipitoisia mineraaleja edelleen sulkeumina. Tällaisten sulkeumamineraalien vaikutus ei näy AR+ICP-MS-menetelmässä, koska niukka-liukoiset silikaattimineraalit suojaavat niitä liukenemiselta. Näin ollen lohkarenäytteiden huolellisempi hienonnus antaa mahdollisesti todellisia kokonaispitoisuuksia lähempänä olevia tuloksia.

Kenttämittarimenetelmän keskimääräisistä poikkeamista (kuva 8.9) voidaan havaita, että poikkeama on pääosin samalla tasolla muiden näytetyyppien kanssa. Poikkeuksena kromi, jonka poikkeamat AR+ICP-MS-menetelmään ovat huomattavan korkeita. Liitteen 10 regressioanalyyseistä voidaan havaita, että korrelaatio alkuaineille Cu, Ni ja Zn on lohkarenäytteissäkin erinomaisella tasolla. Korrelaatio on selvästi heikentynyt alkuaineille Cr ja Pb.

Koska lohkarenäytteiden suora analysointi kenttämittareilla ei ole tarkoituksenmukaista, täytyy ne murskata ennen analyysiä (Lehtinen et al. 2014, s. 40). Koska murskaukseen kuluva aika on melko pitkä (4 h) ja murskaus tehdään aina laboratoriossa, on näytteen kuivaus järkevää tehdä samalla. Lohkarenäytteistä ei siis voida tehdä luotettavia määrittäyksiä jo näytteenoton yhteydessä, koska erityisesti mineraalien suuri rae koko aiheuttaa hajontaa tuloksiin. Kenttämittarilla voidaan kuitenkin tehdä laboratoriossa murskatuille näytteille esiseulontamittauksia, joiden perusteella näytteitä voidaan testata lisää esimerkiksi AR+ICP-MS-menetelmällä.

9.4.4 Näytteenoton epävarmuustekijät

Näytteenoton epävarmuustekijöitä tutkittiin rinnakkaisnäytteiden avulla (taulukko 8.1). Rinnakkaisnäytteet otettiin näytepisteestä N. Rinnakkaisnäytteiden perusteella näytteenoton toistettavuus oli erinomainen porasoija- ja porauslietenäytteillä. Lohkarenäytteissä esiintyi hajontaa alkuaineilla Pb, Zn, S, Mn ja Fe. Koska rinnakkaisnäytteistä yhdessäkään ei esiintynyt arseenia, näytteenoton toistettavuutta arvioitiin puhtaasti muiden alkuaineiden perusteella.

Tulosten perusteella voidaan arvioida, että yksikään näytteenotto- ja esikäsitteilymenetelmä ei kontaminoi näytteitä arseenilla ainakaan kenttämittari- ja AR+ICP-MS-menetelmällä havaittuna. Sekä porasoija- että porauslietenäytteissä oli kuitenkin havaittavissa kontaminaatiota alkuaineista, joita käytetään poranterien ja -kruunujen materiaaleissa. Liitteessä 7 esitettyjen keskimääräisten alkuainepitoisuuksien perusteella selvää kontaminaatiota oli havaittavissa ainakin alkuaineista W, Ni ja Ti sekä mahdollisesti Cr. Porauslietenäytteissä myös rautapitoisuudet olivat muita näytetyyppejä suurempia. Keskimääräisiä pitoisuuseroja muiden alkuaineiden osalta ei voida selittää porausmenetelmän

aiheuttamalla kontaminaatiolla, mutta tuloksiin vaikuttavat myös näyttemateriaalien rae-koot.

Myös näytteenottimen aiheuttama kontaminaatio on mahdollista porasoijanäytteille, koska näytteenottolaitteisto koostui osin mustasta muovista, jollaista ei tulisi käyttää ympäristöteknisen näytteenoton välineissä, koska ne voivat sisältää näytteistä mitattavia alkuaineita epäpuhtauksina. Lisäksi näytteenotinta ei voitu esimerkiksi happopestä näytteenottokertojen välillä, vaan puhdistukseen käytettiin paineilmaa. Näin ollen myös lievä ristikontaminaatio näytteiden välillä on mahdollista. Näytteiden kontaminaatiota näytteenotimesta voidaan kuitenkin pitää epätodennäköisenä, koska näytteenotin puhdistettiin niin huolellisesti kuin mahdollista näytteiden välillä, eikä näytteenotimesta havaittu irtoavan muovimateriaalia näytteen joukkoon. Muutoin näytteenotossa käytetyt välineet ja menetelmät vastasivat hyviä näytteenottokäytäntöjä eikä näytteiden kontaminaatiota niiden takia voida pitää todennäköisenä.

9.5 Arseeniriskin hallintaan soveltuvat analyysimenetelmät

Tämän tutkimuksen tavoitteena oli kehittää menetelmiä, joilla kallioperän arseenipitoisuutta voitaisiin seurata louhinnan aikana. Menetelmän tulisi olla sellainen, että sen perusteella saataisiin tarvittaessa kvalitatiivinen tai puolikvantitatiivinen arvio louheen ympäristökelpoisuudesta jo tunneliolosuhteissa tai työmaalla, koska kalliorakennushankkeen tuotantoprosessissa louhe kuljetetaan läjitysalueelle yleensä pian räjäytyksen jälkeen eikä louhetta voida välivarastoida. Tutkimuksessa otettujen näytteiden arseenipitoisuuksia tutkittiin kolmella eri määrittämenetelmällä: kenttämittarilla, XRF-menetelmällä sekä AR+ICP-MS-menetelmällä. Kaikilla menetelmillä pystyttiin havaitsemaan näytteiden taustapitoisuudesta huomattavasti poikkeavat arseenipitoisuudet, mutta menetelmien luotettavuudessa oli eroja. Seuraavissa kappaleissa arvioidaan näiden menetelmien soveltuvuutta kallioperän arseenipitoisuuksien seurantaan.

9.5.1 Kenttämittarimenetelmä

Tutkimuksessa käytetty kenttämittari edusti analyysilaitteistoltaan tuoreinta tekniikkaa. Kenttämittarien voimakas kehitys viime vuosina on parantanut laitteiden suorituskykyä ja myös tässä tutkimuksessa saavutettiin vertailukelpoisia tuloksia suhteessa referenssimenetelmään. Kaikissa näytteissä, joissa arseenia havaittiin joko yksittäisissä rinnakkaismittauksissa tai rinnakkaismittausten keskimääräinen pitoisuus ylitti toteamisrajan, arseenia havaittiin myös AR+ICP-MS-menetelmällä. Toisaalta näytteissä, joissa ei kenttämittarilla havaittu arseenia, olivat pitoisuudet pieniä myös AR+ICP-MS-menetelmällä.

Kenttämittari käyttää pitoisuuksien laskentaan Compton-korjaukseen perustuvaa algoritmia, joka soveltuu erityisesti hivenalkuaineiden määrittämiseen kevyestä matriisista.

Compton-korjausta käytettäessä tulee kuitenkin huomioida, että se toimii hyvin ainoastaan matriisin raskainta pääkomponenttia (yleensä rauta) raskaammilla alkuaineilla. Menetelmän validointitulokset täyttivät käytetyn analyysistandardin (SFS-EN 16424 2014) toistettavuusvaatimuksen maksimissaan 30 % variaatiokertoimelle. Toistettavuuden osalta hyviä tuloksia saatiin kuitenkin myös alkuaineilla, jotka ovat rautaa kevyempiä, kuten Cr, V, Ti ja Mn, joten laitteen algoritmi korjaa tehokkaasti myös kevyempien alkuaineiden pitoisuuksia. Esimerkiksi rikin osalta havaittiin kuitenkin jo merkittävää hajontaa mittausten toistettavuudessa porauslietenäytteistä mitattuna.

Vaikka menetelmälle määritetty mittauksen toistettavuus täytti standardin (SFS-EN 16424 2014) vaatimukset myös arseenin osalta, toistettavuudella havaittiin olevan korrelaatio suhteessa näytteen raekokoon ja näytteenottomenetelmään. Toistettavuutta voidaan edelleen parantaa lisäämällä rinnakkaismittausten määrää, mikä ilmenee kuvasta 8.6. Samalla kuitenkin analyysiin kuluva kokonaisaika pitenee. Jo kolmella rinnakkaismittauksella saavutettiin kuitenkin lupaavia tuloksia. Standardin (SFS-EN 16424 2014) mukainen empiirinen toteamisraja (LOD_4 , kuva 8.7) arseenille havaittiin pienemmäksi kuin laitteen oma toteamisraja (LOD , taulukko 8.1), mikä osoittaa laitteen oman epävarmuuslaskennan olevan riittävällä tasolla.

Kuvassa 8.9 esitetyt poikkeamat suhteessa vertailumenetelmänä käytettyyn AR+ICP-MS-menetelmään olivat arseenin osalta kohtalaisella tasolla, 30 % porauslietenäytteille ja 14 % porasojanäytteille. Laskennan perusteena on kuitenkin vain yksi näyte kumpakin näytetyyppiä kohden, joten tulokset eivät edusta tilastollisesti riittävää otosta. Arseenille saatiin kuitenkin pidemmällä mittausajalla määritettyä liitteen 10 kuvassa 4 esitetty korrelaatio suhteessa AR+ICP-MS-menetelmään. Tuloksiin aiheutuu kuitenkin hajontaa pidemmällä mittausajalla havaituista pienistä arseenipitoisuuksista, jotka ovat huomattavasti suurempia kuin vertailumenetelmällä saadut pitoisuudet. Syynä on todennäköisesti systemaattinen ero menetelmien välillä mitattaessa pieniä (alle 10 mg kg^{-1}) arseenin kokonaispitoisuuksia. Pitkällä mittausajalla kenttämittarin tuloksissa korostuvat arseenipitoisuudet, jotka ovat sitoutuneena vaikealiukoisten silikaattimineraalien hilaan. Tyypillisesti silikaattimineraalien hilassa voi olla sitoutuneena ainakin $0,1 - 2,3 \text{ mg kg}^{-1}$ arseenia (Baur & Onishi 1969; Smedley & Kinniburgh 2002, s. 530 mukaan), mutta ne eivät liukene kuningasvesiuutossa, jolloin niitä ei myöskään havaita uuttoliuoksesta. Koska kenttämittari mittaa näytteiden kokonaispitoisuuksia, syntyy menetelmien välille systemaattinen poikkeama, joka korostuu pienillä arseenin kokonaispitoisuuksilla. Teoriaa tukevat sekä kirjallisuuslähteet (Kahelin & Kallio 2004, s. 24; Parsons et al. 2013, s. 1219) että tässä tutkimuksessa röntgenfluoresenssimenetelmällä määritetyt arseenipitoisuudet (kuva 8.4).

Sen lisäksi, että näytteiden raekoolla havaittiin olevan vaikutusta kenttämittarilla mitattuihin pitoisuuksiin, myös näytepussin kalvo vaikuttaa määrittelyyn. Käytetty näytepussi oli LDPE-muovia, joka vaimentaa fluoresenssisäteilyä ja siten pienentää myös havaittuja

alkuainepitoisuuksia erityisesti kevyillä alkuaineilla (Parsons et al. 2013, s. 1215). Sen sijaan havaittuihin arseenipitoisuuksiin kalvomateriaali ei kirjallisuuslähteiden mukaan vaikuta yhtä voimakkaasti (Parsons et al. 2013, s. 1215), mutta lähellä laitteen toteamisrajaa kalvon aiheuttama vaimennus voi muodostua merkittäväksi. Laitevalmistajan mukaan kevyessä kvartsimatriisissa jopa $1 - 2 \text{ mg kg}^{-1}$ toteamisraja arseenille voidaan saavuttaa käyttämällä pussien sijaan näytekuppeja, joiden mittaussikkunana käytetään ohutta, tarkoitukseen sopivaa analyysikalvoa (DELTA Handheld XRF for Environmental Inspection 2014, s. 5). Todellinen toteamisraja on kuitenkin todennäköisesti suurempi luonnollisissa geologisissa näytteissä, joissa esiintyy esimerkiksi rautaa ja muita raskaampia alkuaineita. Koska tässä tutkimuksessa tutkittujen näytteiden arseenipitoisuudet olivat melko pieniä, analyysitulosten tarkkuutta olisi mahdollisesti voitu parantaa käyttämällä sopivia näytekuppeja ja sopivaa näytekälvä. Käytetyt näytepussit olivat myös melko paksua materiaalia, jolloin pelkkä ohuemmasta materiaalista valmistetun pussin käyttö olisi parantanut tulosten tarkkuutta.

Näytteiden vesipitoisuudella tiedetään olevan merkittävä vaikutus näytteistä mitattuihin arseenipitoisuuksiin. Mitatut arseenipitoisuudet ovat vesipitoisissa näytteissä systemaattisesti pienempiä kuin laboratoriossa määritetyt, mikä on havaittu sekä ASROCKS-hankeen tutkimuksissa että muissa tutkimuksissa (Parsons et al. 2013, s. 1218; Lehtinen et al. 2014, s. 41). Porasoijanäytteissä vesipitoisuus ei todennäköisesti ole merkittävää hajontaa aiheuttavalla tasolla, jolloin niistä voitaisiin arseenipitoisuuksia analysoida jo suoraan tunnelissa tai louheen vastaanotto paikalla. Sen sijaan porauslietenäytteet ovat niin vesipitoisia, ettei niitä kannata analysoida kenttämittarilla ilman kuivausta.

Kenttämittarilla arseenin pitoisuuden määrittämiseen kuluva aika riippuu mittausajasta sekä rinnakkaismittausten määrästä. Tässä tutkimuksessa käytetty mittausaika 120 s oli riittävä arseenin havaitsemiseen noin 12 mg kg^{-1} toteamisrajalla. Kolmella rinnakkaismittauksella näytteen analyysiin kuluva aika oli noin 7 min valmisteluineen.

9.5.2 Röntgenfluoresenssimenetelmä

Laboratorio-XRF-menetelmällä määritettiin arseenipitoisuuksia kahdella eri laskentamenetelmällä. Laitteen oma laskenta-algoritmi perustui FP-menetelmään empiirisillä influenssikertoimilla. Ohjelmiston laskelmien perusteella kalibrointialueella matriisivirheiden vaikutus tuloksiin olisi häviävän pieni, joten matriisikorjauskerrointa ei käytetty. Toinen käytetty laskentamenetelmä perustui yksinkertaiseen suorasovitukseen, jossa ei myöskään käytetty matriisikorjausta.

Kaikista näytteistä, joissa arseenipitoisuus ylitti määritysrajan (*LDM*), oli arseenipitoisuus koholla myös AR+ICP-MS-menetelmällä. Toisaalta menetelmällä havaittiin pitoisuuksia, jotka olivat hyvin lähellä määritysrajaa, mutta samoista näytteistä ei havaittu arseenia taustapitoisuuksia suurempina pitoisuuksina AR+ICP-MS-menetelmällä. Ilmiö

voidaan selittää kahdella tavalla: Joko poikkeama ilmentää taustan intensiteetin sekä matriisivaikutusten vaikutuksia tai arseenia on sitoutuneena sellaisiin mineraalifaaseihin, jotka eivät liukene kuningasvesiuutossa. Nollanäytteistä mitatut pitoisuudet tukevat oletusta, että näytteistä mitatut arseenipitoisuudet poikkeavat selvästi nollanäytteiden pitoisuuksista. Myös kenttämittarin pidemmällä mittausajalla saatiin esille matalia arseenipitoisuuksia, jotka poikkesivat kuitenkin selvästi vertailumenetelmällä määritetyistä. Näin ollen on todennäköistä, että pieniä arseenin kokonaispitoisuuksia määritettäessä ainakin osa poikkeamasta on selitettävissä vaikealiukoisiin silikaattimineraaleihin sitoutuneella arseenilla. Hypoteesin varmentaminen vaatisi kuitenkin sertifioitujen referenssimateriaalien tutkimista, jolloin kuningasvesiliukoisten pitoisuuksien sijaan voitaisiin käyttää todellisia kokonaispitoisuuksia vertailun pohjana.

Röntgenfluoresenssispektrometrin kalibrointi tutkimuksessa mitattavien pienien arseenipitoisuuksien analysointiin osoittautui alusta alkaen haastavaksi. Liitteestä 5 voidaan havaita, että kalibrointiin käytetyillä referenssinäytteillä päästiin kalibrointivaiheessakin parhaimmillaan vain 0,90 korrelaatioon. Jo referenssinäytteiden analyyseissä esiintyi paljon rinnakkaisnäytteiden välistä hajontaa erityisesti arseenipitoisilla näytteillä. Myös menetelmän validointituloksista ilmenee (taulukko 8.3), että analyysin toistettavuudessa on parantamisen varaa. Erityisesti näytteen valmistelusta aiheutuva hajonta on korkea, yli 30 %, joka on laboratorio-olosuhteissa liian suuri arvo. Se vastaakin lähes kokonaan menetelmän toistettavuuden hajonnasta. Sen sijaan laitteen toimintakunto on instrumentaalisten validointiparametrien (*EAP*, *TAP*) perusteella hyvällä tasolla. Kokeellisista menetelmän alarajaparametreista (*LOD₂*, *LOD₃* ja *LDM*) havaittiin käyttökelpoiseksi ainoastaan määritysraja *LDM*, koska globaalin epävarmuuden *E_{global}* havaittiin saavan huomattavasti pienimpiä arvoja määritettäessä määritysrajaa suurempia pitoisuuksia. Tulokset käyvät yhteen Rousseau (2001b) tutkimusten kanssa validointiparametrien käytännön soveltuvuuden osalta.

Rinnakkaisnäytteiden hajonta on yllättävän suuri ottaen huomioon kuinka huolellisesti näytteet valmisteltiin. Tulosten perusteella testinäytteen jakamisessa tai näytteen homogenisoinnissa ei ole onnistuttu. Osa hajonnasta saattaa kuitenkin johtua näytteessä tapahtuvista matriisivirheistä, joita on vaikea ennustaa. Menetelmä ei käyttänyt matriisikorjausta, mikä voi hivenainetason arseenipitoisuuksia määritettäessä aiheuttaa matriisivaikutusten muuttumisen merkittäviksi. Myöskään laitteiston dekonvoluutioalgorimin toiminta jäi epäselväksi ja lisää vielä yhden virhelähteen tuloksiin, kun näytteiden sisältämä lyijy vaikutti mahdollisesti mitattuihin arseenin karakterististen viivojen intensiteetteihin. Validointitulosten perusteella menetelmä olisi todennäköisesti hyötynyt huomattavasti esimerkiksi Compton-korjauksen käyttämisestä matriisivaikutusten korjaamiseen. Laitteen detektorin energiakaista ei kuitenkaan mahdollistanut näytteestä sironneen röntgenputken karakteristisen viivan mittaamista. Menetelmän toistettavuutta olisi saatu parannettua myös käyttämällä määrittämiin vähintään kolmea rinnakkaista näytettä, joiden

määrittysten keskiarvona arseenipitoisuus laskettaisiin. Tulosten perusteella myös näytteen homogenisointiin ja testinäytteen jakamiseen on kiinnitettävä huomiota.

Määrittystulosten laskennassa käytetyt menetelmät antoivat hieman toisistaan poikkeavia tuloksia (kuva 8.5). Määrittysrajan alapuolella lineaarinen suorasovitus antoi pitoisuuksia, jotka olivat lähempänä vertailumenetelmän tuloksia. Poikkeama määrittysrajan yläpuolella oli kuitenkin samaa tasoa molemmilla määrittystavoilla. Näytteen valmistelusta aiheutuva hajonta vaikutti enemmän lineaarisen suorasovitteen kuin ohjelmiston laskentalgoritmin tuloksiin. Tulosten perusteella kummallakin määrittysmenetelmällä saatiin tuloksia, jotka ovat pääosin kvalitatiivisia ja määrittysrajan yläpuolella puolikvantitatiivisia. Vaikka laitteisto ei edustanutkaan uusinta tekniikkaa, saatiin menetelmällä silti havaittua kohonneet arseenipitoisuudet näytteistä, joissa ne myös todellisuudessa olivat koholla.

Kuivatun näytteen valmisteluun ja ajoon kului aikaa noin 30 min, mikä mahdollistaa näytteiden kohtuullisen nopean analyysin heti kuivaamisen jälkeen. Tulosten perusteella kuitenkin on syytä käyttää määrittymiseen vähintään kolmea rinnakkaisnäytettä, jolloin analyysiaika on kokonaisuudessaan noin 1,5 h. Näytteen kuivaus mukaan lukien laboratorion osta voidaan tuloksia saada parhaimmillaan vähän yli vuorokauden sisällä. Menetelmän etuna on kuitenkin myös kustannustehokkuus, koska pellettinäytteen valmistelu ja analyysi on nopeaa eivätkä ne vaadi vaarallisten kemikaalien kanssa työskentelyä. Pieniä XRF-spektrometrejä voidaan käyttää myös työmaatoimistossa, jolloin tulokset voidaan saada jo työmaalla. Käytäntö vaatisi kuitenkin hyvin suuren hankkeen, jossa laitteen sijoittamisesta työmaalle saavutettaisiin merkittäviä kustannusetuja. Tämän tutkimuksen perusteella on perustellumpaa käyttää tällaisissa tapauksissa kuitenkin kenttämittaria, joka mahdollistaa näytteiden analyysin jo on site -olosuhteissa.

9.5.3 AR+ICP-MS-menetelmä

Tutkimuksessa vertailumenetelmänä käytetty AR+ICP-MS-menetelmä tarjosi parhaat määrittysrajat ($0,8 \text{ mg kg}^{-1}$) arseenille. Menetelmän mittausepävarmuus on kuitenkin tyyppillisesti noin 30 %, jolloin menetelmän käyttö vertailumenetelmänä vaatisi mahdollisesti useiden rinnakkaisnäytteiden analysointia. Koska kyseessä on pseudototaaliuuttoon perustuva menetelmä, ei tulosten vertailukelpoisuus kokonaispitoisuuksia määrittäviin menetelmiin ole aina itsestäänselvyys. Myös itse uuttoliuoksen arseenipitoisuuden analysointiin ICP-MS-menetelmällä liittyy Parsons et al. (2013, s. 1219) mukaan useita eri epävarmuustekijöitä. Erityisesti kloridisuolat näytteessä voivat vaikuttaa arseenin analyysituloksiin. (Parsons et al. 2013, s. 1219)

Koska tämän tutkimuksen kuningasvesiliukoiset arseenipitoisuudet määritettiin standardien (SFS-EN ISO 17294-2 2004; SFS-EN 16174 2012) mukaisesti, myös näytteen rae-koolla saattaa olla vaikutusta analyysituloksiin. Käytetyn menetelmästandardin esikäsittely tehdään standardin (SFS-EN 16179 2012) mukaisesti, jolloin näyte katkaistaan alle

2 mm raekokoon. Näin ollen kuningasvesiuuttoon voi päätyä raekokojakaumaltaan hyvin erilaisia näytteitä. Koska arseenipitoiset mineraalit voivat esiintyä myös sulkeumina silikaattimineraaleissa, karkearakeisissa näytteissä vaikealiukoiset silikaattimineraalit voivat suojata niitä liukenemiselta kuningasvesiuutossa. Mikäli AR+ICP-MS-menetelmää halutaan käyttää vertailumenetelmänä kokonaispitoisuuksia tuottavalle menetelmälle, tulisi analyysijä tilattaessa varmistua, että näyte hienonnetaan mahdollisimman hienorakeiseksi arseenin liukoisuuden tehostamiseksi. Toisaalta käytettäessä menetelmää louheen ympäristökelpoisuuden arviointiin tulee huomioda, että varsinainen louhe on hyvin karkearakeista ja se sisältää vain vähän alle 2 mm raekokofraktiota. Näin ollen myös ympäristön rapauttavalle vaikutukselle altistuu pienempi raepinta-ala ja osa arseenipitoisista mineraaleista ovat suojassa suurien louhelohkareiden sisällä.

Koska määritykset teetettiin ulkopuolisessa laboratoriossa, ei itse määrittämiseen tai sen laatuun voida tilausvaiheen jälkeen juuri vaikuttaa. Laboratoriotulosten laadusta voidaan varmistua parhaiten käyttämällä akkreditoitujen laboratorioiden palveluita. Lisäksi määritysten laatua voidaan arvioida lähettämällä näytteiden yhteydessä tutkittavaksi nollanäytteitä sekä sertifioituja referenssimateriaaleja. Teetettävien analyysien laadunarviointi on tärkeää määrittystulosten edustavuuden arvioinnin kannalta.

Tässä tutkimuksessa käytetyistä menetelmistä arseenipitoisuuksien määrittämiseen kului eniten aikaa AR+ICP-MS-menetelmällä. Laboratorioon toimittamisen jälkeen tulokset saatiin vasta yli 2 viikon kuluttua, joten menetelmää ei voida käyttää louhinnanaikaiseen arseenipitoisuuden tarkkailuun. Sen sijaan esimerkiksi kenttämittarilla määritettyjä arseenipitoisuuksia voidaan hyvin varmentaa AR+ICP-MS-menetelmällä tapauksissa, joissa halutaan varmistua kenttämittarin soveltuvuudesta louheen ympäristökelpoisuuden määrittämiseen. Tunnelityömaalla voidaan tehdä päätös louheen väliaikaisesta sijoittamisesta erikseen läjitysalueelle kenttämittarimäärityksen perusteella. Tulosten varmennuttua laboratoriossa voidaan arvioida louheen lopullista sijoituspaikkaa.

9.5.4 Kallioperän arseenipitoisuuksien seurantaan soveltuvan menetelmän valinta

Louheen ympäristökelpoisuuden arviointiin soveltuvan menetelmän valintaan vaikuttaa eniten näytteenottoon ja pitoisuusmäärittämiseen kuluva aika, menetelmän kustannustehokkuus sekä saatavien pitoisuustietojen edustavuus. Taulukossa 9.1 on esitetty tutkimuksessa käytettyjen menetelmien vertailua näytteenottoon ja arseenipitoisuuden määrittämiseen kuluneen ajan suhteen. Tulosten perusteella louheen ympäristökelpoisuudesta voidaan saada arvio jo tunneliolosuhteissa määrittämällä porasoijanäytteen arseenipitoisuus kenttämittarilla. Arseenipitoisuuden määrittämiseen kuivatusta näytteestä sekä kenttämittarilla ja röntgenfluoresenssispektrometrillä laboratoriossa kului aikaa vähän yli vuorokauden, joten näilläkin menetelmillä saadaan nopeita tuloksia. Pisimpiä määrittämisajat olivat AR+ICP-MS-menetelmällä.

Taulukko 9.1. Näytteenottoon ja pitoisuusmäärittämiseen kuluvan ajan vertailua. Nopeimmin tuloksia saadaan poravasaranäytteenotolla yhdistettynä kuivaamattoman näytteen analysointiin kenttämittarilla.

Näytteenottomenetelmä	Analyysimenetelmä	Näytteenottoaika	Määrittysaika	Kokonaisaika
Porasoiija	FP-XRF (kuivattu näyte)	7 min	24 h	> 24 h
	FP-XRF (kuivaamaton näyte)	7 min	7 min	14 min
	XRF (laboratoriossa)	7 min	25,5 h	> 25,5 h
	AR+ICP-MS	7 min	14 d	> 14 d
Porausliete	FP-XRF(kuivattu näyte)	2 min	24 h	> 24 h
	XRF (laboratoriossa)	2 min	25,5 h	> 25,5 h
	AR+ICP-MS	2 min	14 d	> 14 d
Lohkarenäyte	FP-XRF (kuivattu näyte)	2 min	28 h	> 28 h
	XRF (laboratoriossa)	2 min	29,5 h	> 29,5 h
	AR+ICP-MS	2 min	14 d	> 14 d

Käytettyjen menetelmien kustannuksia on vertailtu taulukossa 9.2. Suurimmat kustannukset aiheutuivat porasoiijanäytteiden näytteenotto- ja analyysivälineistön kertaluontoisista investoinneista. Porasoiijanäytteiden ottamiseen käytetyn poravasara-laitteiston hinta sekä kenttämittarin hinta nostavat näiden menetelmien kustannuksia. Laitevalmistajat tarjoavat kuitenkin kenttämittareille myös vuokraus- ja leasingsopimuksia, jolloin kustannuksia saadaan laskettua. Useilla konsulttiyrityksillä on kuitenkin tänä päivänä jo omiakin kenttämittareita, joten useimmissa tapauksissa laitteistoa ei tarvitse ostaa, vaan laitteisto voidaan joko vuokrata tai varata yrityksen sisäisesti käyttöön. Muissa näytteenottomenetelmissä kustannuksia aiheutuu lähinnä näytepussien yms. välineistön kustannuksista. Laboratoriossa tehtävien määrittysten hinnat vaihtelevat laboratorioden välillä paljonkin. Sopivaa laboratoriota valittaessa kannattaa kuitenkin kiinnittää huomiota myös laboratoriosta saatavien tulosten laatuun ja määrittysrajoihin.

Taulukko 9.2. Näytteenoton ja pitoisuusmäärittysten kiinteitä kustannuksia (alv 0 %). Kertaluontoiset investoinnit on merkitty suluissa. Kustannuksissa ei ole huomioitu näytteenottoa ja kenttämittarimäärittystä tekevän henkilöstön palkkakustannuksia. Hinnat on laskettu tämän tutkimuksen yhteydessä kysyttyjen tarjousten perusteella.

Näytteenottomenetelmä	Analyysimenetelmä	Näytteenottovälineistö	Määrittyskalusto	Määrittelyn hinta/näyte
Porasoiija	FP-XRF (kuivattu näyte)	(500 €)	(30 000 €)	8,6 € ¹
	FP-XRF (kuivaamaton näyte)	(500 €)	(30 000 €)	8,6 € ¹
	XRF (laboratoriossa)	(500 €)	-	60 €
	AR+ICP-MS	(500 €)	-	33 €
Porausliete	FP-XRF(kuivattu näyte)	5 €	(30 000 €)	8,6 € ¹
	XRF (laboratoriossa)	5 €	-	60 €
	AR+ICP-MS	5 €	-	33 €
Lohkarenäyte	FP-XRF (kuivattu näyte)	5 €	(30 000 €)	95,6 € ¹
	XRF (laboratoriossa)	5 €	-	137 €
	AR+ICP-MS	5 €	-	120 €

¹Hinta laskettu tässä tutkimuksessa käytetyn laitteen vuokran ja analysoitujen näytteiden määrän perusteella

Kallioperänäytteiden taustapitoisuudesta poikkeavat pitoisuudet pystyttiin havaitsemaan kaikilla tässä tutkimuksessa käytetyillä menetelmillä, mutta menetelmien luotettavuudessa oli eroja. Suhteessa vertailumenetelmään vertailukelpoisimpia tuloksia saatiin porasoijanäytteistä, jotka analysoitiin kuivattuina kenttämittarilla. Myös näytteiden analyysi ilman kuivausta on mahdollinen, mikäli pitoisuustietoa tarvitaan nopeasti. Porauslietenäytteissä havaittiin eniten hajontaa suhteessa vertailumenetelmään ja näytteenoton yhteydessä havaittiin että näytteiden kontaminaatoriski on huomattava. Porauksessa käytettävä huuhteluvesi myös lajittelee aineksen, jolloin näytteen edustavuus heikkenee, vaikka porasoijanäytteet itsessään edustivatkin ylivoimaisesti parhaiten louhittavaa katkoa. Lohkarenaytteillä saadaan myös hyviä tuloksia, mutta näytteiden murskauksessa ja hienonnuksessa kuluva aika pidentää kokonaisanalyysiaikaa.

Tämän tutkimuksen perusteella porasoijanäytteiden mittaaminen kenttämittarilla vaikutti lupaavimmalta tekniikalta kallioperän arseenipitoisuuden tarkkailuun. Näytteenotossa on kuitenkin kiinnitettävä huomiota rakomineraalien esiintymiseen ja varottava niiden vaikutuksen ylikorostumista. Vastaavasti porauslietenäytteissä samoja vaikutuksia ei voida mitenkään kontrolloida. Porasoijanäytteitä voidaan tutkia myös XRF-tekniikalla laboratoriossa, mutta huomiota on kiinnitettävä laboratorion laitteiston ajantasaisuuteen. Vanhoilla XRF-laitteilla saadaan todennäköisesti vain kvalitatiivisia tuloksia. Mikäli arseenipitoisuuksien määrittämiseen on varattavissa aikaa esimerkiksi tapauksissa, joissa louhetta väliavarastoidaan, voidaan arseenipitoisuuden seurantaan käyttää myös AR+ICP-MS-menetelmää.

10 JOHTOPÄÄTÖKSET

10.1 Kallioperän luontaisesta arseenista aiheutuvat riskit kalliorakennushankkeessa

Arseeni on ihmiselle ja ympäristölle haitallinen puolimetalli, jota esiintyy luonnostaan Pirkanmaan kallioperässä normaalia suurempina pitoisuuksina. Kallioperän arseenipitoisuus vaikuttaa kalliorakennushankkeessa louhittavan materiaalin ympäristökelpoisuuteen. Kalliota louhittaessa arseenipitoiset mineraalit altistuvat ilmakehän rapauttaville vaikutuksille, jolloin arseenia voi vapautua esimerkiksi pohjavesiin. Louhe, jossa arseenipitoisuus ylittää kallioperän arseenipitoisuudelle asetetut viitearvot, tulee sijoittaa läjitysalueelle, joka saa ottaa arseenipitoisia massoja vastaan ja jossa on rakenteellisesti esitetty arseenin kulkeutuminen ympäristöön. Myös kallioperässä esiintyvässä pohjavedessä on Pirkanmaalla havaittu kohonneita pitoisuuksia arseenia. Rakennettuun kalliotilaan vuotaa aina pohjavettä, joka pumpataan kohteesta riippuen joko takaisin kallioperään tai esimerkiksi maanpinnan hulevesijärjestelmään. Näin ollen myös pohjaveden arseenia voi päätyä ympäristöön tunnelin poistovesien mukana.

10.2 Arseeniriskin hallinta Tampereen rantatunneli -hankkeen toteutusvaiheen aikana

Tampereen Rantatunneli -hankkeessa kallioperän arseenipitoisuuksia oli tutkittu useissa suunnitteluvaiheissa ja niiden oli todettu keskimääräisesti alittavan Pirkanmaan kallioperälle asetetut viitearvot. Selvityksissä veloitettiin kuitenkin kallioperän arseenipitoisuuden seurantaan myös hankkeen toteutusvaiheen aikana. Toteutusvaiheenaikainen arseeniriskinhallinta oli suunnitteluvaiheen selvitysten perusteella esitetty toteutettavaksi kallioperän kiisumineraalien, erityisesti arseenikiisun, esiintymisen silmämääräisenä tarkkailuna louhinnan edetessä. Kallioperän arseenipitoisuus ei kuitenkaan aina korreloi suoraan kiisumineraalien esiintymisen kanssa ja toisinaan arseenipitoiset mineraalit voivat esiintyä niin pienenä piirteena kivilajissa, että niiden havaitseminen silmämääräisesti voi olla vaikeaa. Näin ollen tässä tutkimuksessa päätettiin tutkia, miten arseenin rikastuminen kallioperässä ilmenee sekä kehittää käyttökelpoisia analyttisiä menetelmiä, joilla kallioperän keskimääräisistä pitoisuuksista poikkeavat kohteet voidaan tunnistaa.

Tutkimuksessa otettiin tunnelin louhinnan edetessä kallioperänäytteitä samoista pisteistä kolmella eri menetelmällä: porasoijaa poravaralla, katkon porauksessa syntyvää lietettä sekä lohkarenäytteitä louheesta. Otetuista kallioperänäytteistä määritettiin arseenipitoisuuksia kolmella menetelmällä: kenttämittarilla, röntgenfluoresenssispektrometrillä sekä vertailumenetelmänä käytetyllä kuningasvesiutolla yhdistettynä uuttoliuoksen analyysiin ICP-MS-menetelmällä. Menetelmillä saatua pitoisuustietoa käytettiin arseeniriskin

hallintaan vertaamalla Pirkanmaan alueen erilaisiin kallio- ja maaperän taustapitoisuuksiin sekä arvioitiin arseenin esiintymistapaa hankealueen kallioperässä. Lisäksi riskinhallinnassa tutkittiin tunnelin poistovesien aiheuttamaa arseeniriskiä urakoitsijan ottamien vesinäytteiden arseenipitoisuusmääritysten perusteella.

Tutkituissa kallionäytteissä arseenipitoisuudet alittivat Pirkanmaan arseeniprovinssille asetetun suurimman suositellun taustapitoisuuden kaikissa näytteissä. Sen sijaan muutamia hankealueen keskimääräisistä arseenipitoisuuksista poikkeavia kohteita havaittiin, mutta niissä arseeni liittyi todennäköisesti kallion rakotäytteissä esiintyviin raudan oksihydroksidimineraaleihin, jotka pidättävät tehokkaasti arseenia. Tutkittujen kallionäytteiden arseenipitoisuus ei myöskään korreloinut paikoin runsaanakin esiintyvien kiisumineraalien esiintymisen kanssa. Tutkimustulokset vastaavat hyvin suunnitteluvaiheessa tehtyjä selvityksiä kallioperän arseenipitoisuudesta. Tutkittujen näytteiden perusteella hankealueelta louhitun kallioulouheen jatkokäyttöä ei tarvitse arseenipitoisuuden vuoksi rajoittaa.

Tunnelin poistovedestä määritetyt arseenipitoisuudet alittivat selvästi asetusten raja-arvot arseenille. Tulosten perusteella osa pohjaveden arseenista vaikuttaisi pidättävän jo tunnelissa esimerkiksi pohjavedestä saostuviin raudan oksihydroksideihin. Tutkimuksen perusteella tunnelin poistovesi ei aiheuta arseeniriskiä ympäristölle, mutta poistoveden arseenipitoisuutta on syytä tarkkailla jatkossakin.

10.3 Arseenin esiintymiseen vaikuttavat geologiset piirteet hankealueella

Tämän tutkimuksen perusteella hankealueen kallioperässä kohonneita arseenipitoisuuksia esiintyy vain paikallisesti, ja ne liittyvät pääosin kalliorakojen arseenipitoisiin täytemineraaleihin, joiden merkitys kokonaisuuden kannalta on useimmiten häviävän pieni. Tutkimuksen kirjallisuusselvityksen perusteella sedimentääristen kivilajien arseenipitoisuus pienenee metamorfoosiasteen kasvaessa. Hankealueen kallioperä kostuu lähes kokonaisuudessaan korkeamorfisista turbidiittisyntyisistä kivilajeista, joiden arseenipitoisuudet ovat pienentyneet metamorfoosin desulfidisaatioreaktioissa. Tutkimuksen tulokset käyvät hyvin yhteen kirjallisuuslähteiden kanssa. Arseenin retrogradista rikastumista voi kirjallisuuslähteiden mukaan tällaisissa kivilajeissa tapahtua esimerkiksi tektonisiin rakenteisiin, mutta siitä ei havaittu viitteitä tutkituissa näytteissä. Hypoteesin tarkka varmentaminen vaatisi kuitenkin tarkempia tutkimuksia ja sulfidimineraalien tutkimista esimerkiksi pyyhkäisyelektronimikroskopiaa käyttäen.

10.4 Arseeniriskin hallintaan soveltuvat näytteenotto- ja analyysimenetelmät

Koska ennakkotutkimusten perusteella hankealueen kallioperän arseenipitoisuudet tiedettiin pieniksi, otettiin analyyttisen menetelmän valintaan tavoitteeksi kvalitatiivinen tai puolikvantitatiivinen pitoisuustiedon edustavuus, jonka avulla voitaisiin tunnistaa ne kohteet, joiden arseenipitoisuus ylittää selvästi keskimääräisen pitoisuuden. Kaikilla tutkituilla menetelmillä päästiin asetettuun tavoitteeseen, mutta pitoisuustiedon laatu vaihteli paljon.

Tutkittujen näytteiden perusteella lupaavin menetelmä kallioperän louhinnanaikaiseen arseenipitoisuuden seurantaan oli louheesta poravasarella porattujen porasoijanäytteiden mittaaminen kenttämittarilla. Näytteenottoon ja analyysiin kuluva aika oli menetelmässä nopein ja korrelaatio suhteessa vertailumenetelmänä käytettyyn AR+ICP-MS-menetelmään oli tutkimuksen paras. Näytteen vesipitoisuudella tiedetään olevan huomattava vaikutus kenttämittarilla saataviin pitoisuuksiin. Tässä tutkimuksessa porasoijanäytteitä tutkittiin kuivattuina, mutta kirjallisuuslähteiden mukaan näyttemateriaali on riittävän kuivaa analysoitavaksi myös sellaisenaan, jolloin näytteen ottamiseen ja analysoimiseen kuluva aika saataisiin lyhimmillään alle 15 minuuttiin. Kallionäytteiden vesipitoisuuden vaikutusta on kuitenkin syytä tutkia myöhemmissä tutkimuksissa.

Muista tutkituista näytetyypeistä lohkarenäytteet tuottivat tutkimuksen toiseksi vertailukelpoisimpia tuloksia. Sen sijaan porauslietenäytteissä havaittiin suurimmat poikkeamat suhteessa vertailumenetelmään. Syynä on todennäköisesti porauksessa käytettävän huuhteluveden lajittava ja kontaminoiva vaikutus. Arseeniriskinhallintaa ei kirjallisuuslähteidenkään perusteella suositeltu tehtävän porauslietenäytteistä. Käytetyistä analyysimenetelmistä pienimmät määritysrajat tarjosi AR+ICP-MS-menetelmä, jolla saatiin määritettyä myös taustapitoisuutta pienempiä pitoisuuksia. XRF-menetelmällä saatiin tässä tutkimuksessa vain kvalitatiivisia tuloksia, mutta syynä on todennäköisesti myös vanhahko analyysilaitteisto. XRF-menetelmän soveltuvuutta tulisi tutkia uudemmalla analyysilaitteistolla, joka todennäköisesti tarjoaisi yhtä hyviä tai jopa parempia tuloksia kuin kenttämittari.

LÄHDELUETTELO

Allaby, M. (ed.). 2013. A Dictionary of Geology and Earth Sciences. 4th ed. Oxford, Oxford University Press.

Arnórsson, S. (2003). Arsenic in surface- and up to 90°C ground waters in a basalt area, N-Iceland: processes controlling its mobility, *Applied Geochemistry*, Vol. 18(9), pp. 1297-1312.

Backman, B., Luoma, S., Ruskeeniemi, T., Karttunen, V., Talikka, M. & Kaija, J. (2006). Natural occurrence of Arsenic in the Pirkanmaa region in Finland, Geological Survey of Finland, Espoo, 82 p.

Backman, B., Mäkelä-Kurtto, R., Eurola, M. & Luoma, S. (2007). 5. Arseenin luontaiset pitoisuudet Pirkanmaalla, in: Loukola-Ruskeeniemi, K., Ruskeeniemi, T., Parviainen, A. & Backman, B. (toim.), Arseeni Pirkanmaalla – esiintyminen, riskinarviointi ja riskinhallinta, RAMAS-hankkeen tärkeimmät tulokset, Teknillinen korkeakoulu, Geoympäristötekniikka, Espoo, ss. 21-42.

Backman, B. & Lahermo, P. (2004). Arseeni pohjavesissä, in: Loukola-Ruskeeniemi, K. & Lahermo, P. (toim.), Arseeni Suomen luonnossa, ympäristövaikutukset ja riskit, 1st ed., Geological tutkimuskeskus, Espoo, ss. 103-112.

Baur, W.H. & Onishi, B. (1969). Arsenic, in: Wedepohl, K.H. (ed.), *Handbook of Geochemistry*, Springer-Verlag, Berlin, pp. 33-A-1-33-0-5.

Bebout, G.E., Ryan, J.G., Leeman, W.P. & Bebout, A.E. (1999). Fractionation of trace elements by subduction-zone metamorphism — effect of convergent-margin thermal evolution, *Earth and Planetary Science Letters*, Vol. 171(1), pp. 63-81.

Beckhoff, B., Kanngiesser, B., Langhoff, N., Wedell, R. & Wolff, H. (2006). *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 849 p.

Bernick, M.B., Kalnicky, D.J., Prince, G. & Singhvi, R. (1995). Results of field-portable X-ray fluorescence analysis of metal contaminants in soil and sediment, *Journal of hazardous materials*, Vol. 43(1-2), pp. 101-110.

Borkhodev, V.Y. (2014). About the Limit of Detection in X-Ray Fluorescence Analysis, *Journal of Analytical Chemistry*, Vol. 69(11), pp. 1041-1046.

Brouwer, P. (2003). *Theory of XRF*, PANalytical B.V., Almelo, 59 p.

CEN/TS 14997 (2007). Jätteiden karakterisointi. Liukoisuustestit. Liukoisuustesti pH:n vaikutuksesta jatkuvassa pH valvonnassa, Suomen standardisoimisliitto, Helsinki, 30 s.

Chaillou, G., Schäfer, J., Anschutz, P., Lavaux, G. & Blanc, G. (2003). The behaviour of arsenic in muddy sediments of the Bay of Biscay (France), *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 67(16), pp. 2993-3003.

Cheng, H., Hu, Y., Luo, J., Xu, B. & Zhao, J. (2009). Geochemical processes controlling fate and transport of arsenic in acid mine drainage (AMD) and natural systems, *Journal of hazardous materials*, Vol. 165(1-3), pp. 13-26.

Conrey, R.M., Goodman-Elgar, M., Bettencourt, N., Seyfarth, A., Van Hoose, A. & Wolff, J.A. (2014). Calibration of a portable X-ray fluorescence spectrometer in the analysis of archaeological samples using influence coefficients, *Geochemistry: Exploration, Analysis*, Vol. 14(3), pp. 291-301.

Cooper, P. (2011). Raaka-aine-erien kертanäytteiden epäpuhtauksien ja koostumuksen analysointi XRF:llä standarditonta menetelmää käyttäen, Pro gradu -tutkielma, Jyväskylän Yliopisto, 124 p. Saatavissa: <https://jyx.jyu.fi/dspace/handle/123456789/36750>.

Couture, R.A. & Dymek, R.F. (1996). A reexamination of absorption and enhancement effects in X-ray fluorescence trace element analysis, *American Mineralogist*, Vol. 81, pp. 639-650.

Couture, R.A., Shafei, B., Van Cappellen, P., Tessier, A. & Gobeil, C. (2010). Non-Steady State Modeling of Arsenic Diagenesis in Lake Sediments, *Environmental Science and Technology*, Vol. 44(1), pp. 197-203.

Craw, D., Falconer, D. & Youngson, J.H. (2003). Environmental arsenopyrite stability and dissolution: Theory, experiment, and field observations, *Chemical Geology*, Vol. 199(1-2), pp. 71-82.

Criss, J.W. & Birks, L.S. (1968). Calculation Methods for Fluorescent X-Ray Spectrometry. Empirical Coefficients vs. Fundamental Parameters, *Analytical Chemistry*, Vol. 40(7), pp. 1080-1086.

Davidson, C.M. (2013). Methods for the Determination of Heavy Metals and Metalloids in Soils, in: Alloway, B.J. (ed.), *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability*, 3rd ed., Springer Science+Business Media Dordrecht, New York, pp. 97-140.

De Vos, W., Tarvainen, T., Salminen, R., Reeder, S., De Vivo, B., Demetriades, A., Pirc, S., Batista, M.J., Marsina, K., Ottesen, R.T., O'Connor, P.J., Bidovec, M., Lima, A., Siewers, U., Smith, B., Taylor, H., Shaw, R., Salpeteur, I., Gregorauskiene, V., Halamic, J., Slaninka, I., Lax, K., Gravesen, P., Birke, M., Breward, N., Ander, E.L., Jordan, G., Duris, M., Klein, P., Locutura, J., Bel-lan, A., Pasieczna, A., Lis, J., Mazreku, A., Gilucis, A., Heitzmann, P., Klaver, G. & Petersell, V. (2005). Geochemical Atlas of Europe. Part 2: Interpretation of Geochemical Maps, Additional Tables, Figures, Maps, and Related Publications, in: De Vos, W. & Tarvainen, T. (ed.), Special Publications 54, Geological Survey of Finland, Espoo, 690p.

de Vries, J.L. & Vrebos, B. (2002). Quantification of Infinitely Thick Specimens by XRF-analysis, in: Van Grieken, R. (ed.), Handbook of X-Ray Spectrometry, 2nd ed., Marcel Dekker, New York.

DELTA Handheld XRF for Environmental Inspection (2014). Rev. F ed., Olympus Scientific Solutions, Waltham, MA, USA, 8 p.

Digitaalinen kallioperäkartta 1:200 000, GTK (2014). [Geologian tutkimuskeskuksen digitaalinen kallioperäkartta, 1:200 000]. Espoo, Geologian tutkimuskeskus. [viitattu 20.8.2015] Saatavissa: <http://gtkdata.gtk.fi/Maankamara/index.html>.

Ehder, T. (ed.). 2005. Kemian metrologian opas. 1st ed. Helsinki, Metrologian neuvottelukunta. 63 s.

Eilu, P. & Lahtinen, R. (2004). Arseeni kallioperässä ja malmituneissa vyöhykkeissä, teoksessa: Loukola-Ruskeeniemi, K. & Lahermo, P. (toim.), Arseeni Suomen luonnossa: Ympäristövaikutukset ja riskit, Geological Survey of Finland, Espoo, ss. 29-43.

Eroma, E. & Nikkilä, M. (2013). Tampereen rantatunneli, Allianssin kehitysvaihe (KAS), Geologinen selvitys, PROJEKTI-1170-30/2013, Saanio & Riekkola Oy, Helsinki, 32 s.

GTK:n taustapitoisuusrekisteri (2014). [Geologian tutkimuskeskuksen taustapitoisuusrekisteri]. Espoo, Geologian tutkimuskeskus. [viitattu 25.8.2015] Saatavissa: <http://gtkdata.gtk.fi/Tapir/>.

Haid, H. & Hammer, H. (2009). Katzenberg tunnel – environmental and approval constraints on the recycling of tunnel spoil material. Katzenberg tunnel – umwelttechnische und genehmigungsrechtliche Randbedingungen für die Verwertung von Tunnelausbruchmaterial, Geomechanics and Tunnelling, Vol. 2(5), pp. 643-651.

Hallanaro, E. & Loukola-Ruskeeniemi, K. (2014). Arseenia kalliassa! ja mitä siitä sitten seuraa... Geologian tutkimuskeskus, Espoo, 107 s.

Hatakka, T., Backman, B., Härmä, P., Kuula-Väisänen, P., Reinikainen, J., Tarvainen, T. & Vuokko, J. (2013). Näytteiden otto geokemiallisia analyyseja ja liukoisuustestejä varten kalliokiviainesten sekä soran ja hiekan tuotantoalueilla ja rakennuskohteissa luontaisesti korkeiden arseenipitoisuuksien alueilla. GTK:n arkistoraportit 141, Geologian tutkimuskeskus, Espoo, 26 s. Saatavissa: http://projects.gtk.fi/export/sites/projects/ASROCKS/hanke/LIFE10_ENV_FI_000062_ASROCKS_Deliverable_11_Guidelines_of_Sampling_korj_fin_31_05_2013.pdf.

Hatakka, T., Nurmi, H., Tarvainen, T., Backman, B., Vuokko, J. & Härmä, P. (2014). ASROCKS-hankkeen selvitys Pirkanmaan kallioperän arseenipitoisuuksista kalliokiviaineksen tuotantoon kaavailla alueilla, Arkistoraportti 93/2014, Geologian tutkimuskeskus, Espoo, 21 s. Saatavissa: http://projects.gtk.fi/export/sites/projects/ASROCKS/hanke/ASROCKS_GTK_arkistoraportti_93_2014.pdf.

Hatakka, T., Tarvainen, T., Jarva, J., Backman, B., Eklund, M., Huhta, P., Kärkkäinen, N. & Luoma, S. (2010). Pirkanmaan maaperän geokemialliset taustapitoisuudet, Tutkimusraportti 182, Geologian tutkimuskeskus, Espoo, 104 p. Saatavissa: http://tupa.gtk.fi/julkaisu/tutkimusraportti/tr_182.pdf.

Hattori, K.H., Arai, S. & Clarke, D.B. (2002). Selenium, tellurium, arsenic and antimony contents of primary mantle sulfides, *The Canadian Mineralogist*, Vol. 40(2), pp. 637-650.

Hattori, K.H. & Guillot, S. (2003). Volcanic fronts form as a consequence of serpentinite dehydration in the forearc mantle wedge, *Geology*, Vol. 31(6), pp. 525-528.

Hattori, K., Takahashi, Y., Guillot, S. & Johanson, B. (2005). Occurrence of arsenic (V) in forearc mantle serpentinites based on X-ray absorption spectroscopy study, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 69(23), pp. 5585-5596.

Hattori, S., Ohta, T. & Kiya, H. (2003). Engineering Geological Study on Exudation of Acid Water from Rock Mucks: Evaluation Methods of Rocks at the Hakkouda Tunnel near Mine Area, *Journal of the Japan Society of Engineering Geology*, Vol. 43(6), pp. 359-371.

Heikkinen, P. (2000). Haitta-aineiden sitoutuminen ja kulkeutuminen maaperässä Retention and migration of harmful substances in the soil, Geologian tutkimuskeskus, Espoo, .

Heikkinen, P.M., Aatos, S. & Taipale, R. (2007). Luonnonkivituotannon sivukiviin liittyvät ympäristövaikutukset ja ympäristökelpoisuuden testaaminen, Geologian tutkimuskeskus, Kuopio, 41 s.

Henke, K.R. (2009). Arsenic in Natural Environments, in: Henke, K.R. (ed.), *Arsenic: Environmental Chemistry, Health Threats and Waste Treatment*, John Wiley & Sons, Ltd, New York, pp. 69-235.

Igarashi, T., Imagawa, H., Uchiyama, H. & Asakura, K. (2008). Leaching behavior of arsenic from various rocks by controlling geochemical conditions, *Minerals Engineering*, Vol. 21(3), pp. 191-199.

ISO 5725-2 (1994). Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method, 1st ed., International Organization for Standardization, Genève, 42 p.

Jang, M. (2010). Application of portable X-ray fluorescence (pXRF) for heavy metal analysis of soils in crop fields near abandoned mine sites, *Environmental Geochemistry and Health*, Vol. 32(3), pp. 207-216.

Janssens, K. (2004). Chapter 4: X-ray based methods of analysis, in: Janssens, K. & Van Grieken, R. (ed.), *Comprehensive Analytical Chemistry*, Elsevier, pp. 129-226.

Jenkins, R. (1999). *X-Ray Fluorescence Spectrometry*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc, New York, 207 p.

Juntunen, R., Vartiainen, S. & Pullinen, A. (2004). Arseeni Pirkanmaan porakaivoveisissä, teoksessa: Loukola-Ruskeeniemi, K. & Lahermo, P. (toim.), *Arseeni Suomen luonnossa, ympäristövaikutukset ja riskit*, Geologian tutkimuskeskus, Espoo, ss. 111-122.

Kahelin, H. & Kallio, E. (2004). Arseenin kemiallinen analysointi, teoksessa: Loukola-Ruskeeniemi, K. & Lahermo, P. (toim.), *Arseeni Suomen luonnossa, ympäristövaikutukset ja riskit*, Geologian tutkimuskeskus, Espoo, pp. 19-29.

Kähkönen, Y. (1998). Svekofenniset liuskealueet, teoksessa: Lehtinen, M., Nurmi, P. & Rämö, T. (toim.), *Suomen kallioperä - 3000 vuosimiljoonaa*, 1st ed., Suomen Geologinen Seura ry., Helsinki, ss. 199-227.

Kähkönen, Y. (2005). Svecofennian supracrustal rocks, in: Lehtinen, M., Nurmi, P.A. & Rämö, O.T. (ed.), *Precambrian Geology of Finland - Key to the Evolution of the Fennoscandian Shield*, 1st ed., Elsevier, Amsterdam, pp. 343-405.

Kähkönen, Y. & Lehtinen, M. (1998). Geologian peruskäsitteitä, teoksessa: Lehtinen, M., Nurmi, P.A. & Rämö, O.T. (toim.), *Suomen kallioperä – 3 000 vuosimiljoonaa*, Suomen geologinen seura ry., Helsinki, ss. 23-91.

Kalliogeokemia (2013). Espoo, Geologian tutkimuskeskus. [viitattu 27.8.2015] Saatavissa: http://tupa.gtk.fi/paikkatieto/meta/rock_geochemical_data_of_finland.html.

Kärkkäinen, N., Huhta, P. & Lehto, T. (2012). New geochemical data for gold exploration in southern Finland, in: Grönholm, S. & Kärkkäinen, N. (ed.), *Gold in Southern Finland: Results of GTK studies 1998–2011*, Special Paper 52, Geological Survey of Finland, Espoo, pp. 23-46.

Kawakami, T., Ellis, D.J. & Christy, A.G. (2006). Sulfide evolution in high-temperature to ultrahigh-temperature metamorphic rocks from Lützow–Holm Complex, East Antarctica, *Lithos*, Vol. 92(3–4), pp. 431–446.

Käyttöturvallisuustiedote: Fluorivetyhappo 40% Suprapur® (2015). Merck KGaA, 13 p. Saatavissa: http://www.merckmillipore.com/INTERSHOP/web/WFS/Merck-FI-Site/en_US/-/EUR/ShowDocument-File?ProductSKU=MDA_CHEM-100335&DocumentId=100335_SDS_FI_FI.PDF&DocumentType=MSD&Language=FI&Country=FI&Origin=PDP.

Ketola, T. & Kuula, P. (2013). ASROCKS-hankkeen Action 2 -vaiheen liukoisuustestien tulokset, Tutkimusraportti Tampereen teknillinen yliopisto, Tampere, 44 s. Saatavissa: http://projects.gtk.fi/export/sites/projects/ASROCKS/hanke/Deliverable_12_LIFE10_ENV_FI_000062_ASROCKS_Liukoisuus_updated_30092013.pdf.

Kilbride, C., Poole, J. & Hutchings, T.R. (2006). A comparison of Cu, Pb, As, Cd, Zn, Fe, Ni and Mn determined by acid extraction/ICP–OES and ex situ field portable X-ray fluorescence analyses, *Environmental Pollution*, Vol. 143(1), pp. 16–23.

Kilpeläinen, T. (1998). Evolution and 3D modelling of structural and metamorphic patterns of the Palaeoproterozoic crust in the Tampere–Vammala area, southern Finland, PhD dissertation, Geological Survey of Finland, Bulletin 397, 177 p. Saatavissa: http://tupa.gtk.fi/julkaisu/bulletin/bt_397.pdf.

Koljonen, T., Gustavsson, N., Noras, P. & Tanskanen, H. (1992). Alkuainekuvaukset ja geokemialliset kartat, teoksessa: Koljonen, T. (toim.), Suomen geokemian atlas, Osa 2: Moreeni, Geologian tutkimuskeskus, Espoo, pp. 143–219.

Korsman, K. & Koistinen, T. (1998). Suomen kallioperän yleispiirteet, teoksessa: Lehtinen, M., Nurmi, P. & Rämö, T. (toim.), Suomen kallioperä - 3000 vuosisiljoonaa, Suomen Geologinen Seura ry., Helsinki, pp. 93–104.

Kuikka, A. (2014). Pirkkalan alueen kultaesiintymien malmimineralogia, Tutkimusraportti 212, Geologian tutkimuskeskus, Espoo, 95 s. Saatavissa: http://tupa.gtk.fi/julkaisu/tutkimusraportti/tr_212.pdf.

Kuusela-Lahtinen, A., Tarvainen, T., Backman, B., Hänninen, P., Reinikainen, J. & Niskala, K. (2012). Metalleilla pilaantuneiden maa-ainesten liukoisuusselvitykset, Tutkimusraportti VTT-R-06935-12, Teknologian tutkimuskeskus VTT, Helsinki, 56 s. Saatavissa: <http://www.vtt.fi/inf/julkaisut/muut/2012/VTT-R-06935-12.pdf>.

Lachance, G. & Traill, R. (1966). A practical solution to the matrix problem in X-ray analysis, *Canadian Spectroscopy*, Vol. 11(2–3).

Lahtinen, R. (1996). Geochemistry of Palaeoproterozoic supracrustal and plutonic rocks in the Tampere–Hämeenlinna area, southern Finland, Geological Survey of Finland, Bulletin 389, Geological Survey of Finland, Espoo, 113 p. Saatavissa: http://tupa.gtk.fi/julkaisu/bulletin/bt_389.pdf.

Lahtinen, R., Huhma, H., Kähkönen, Y. & Mänttari, I. (2009). Paleoproterozoic sediment recycling during multiphase orogenic evolution in Fennoscandia, the Tampere and Pirkanmaa belts, Finland, *Precambrian Research*, Vol. 179(3-4), pp. 310-336.

Lahtinen, R., Korja, A. & Nironen, M. (2005). Paleoproterozoic tectonic evolution, in: Lehtinen, M., Nurmi, P. & Rämö, T. (ed.), *Precambrian Geology of Finland – Key to the Evolution of the Fennoscandian Shield*, Elsevier B.V., Amsterdam, pp. 481-532.

Lampinen, H. (2013). Tampereen Rantatunneli, Allianssin kehitysvaihe (KAS), Kallio-perän arseenipitoisuuden selvitys, PROJEKTI-1170-12/2012, Saanio & Riekkola Oy, Helsinki, 20 s.

Lampinen, H. & Laine, T. (2009). Maanalainen pysäköintilaitos P-Hämppi: Selvitys ympäristölle haitallisten aineiden sisällöstä louheessa, PROJEKTI 917-9/2009, Saanio & Riekkola Oy, Helsinki, 35 p. Saatavissa: http://www.tampere.fi/material/attachments/p/5jmP7m8Wc/LIITE4_Selvitys_ymp_hait_aineiden_sis_louheessa.pdf.

Langmuir, D., Mahoney, J. & Rowson, J. (2006). Solubility products of amorphous ferrous arsenate and crystalline scorodite ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and their application to arsenic behavior in buried mine tailings, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 70(12), pp. 2942-2956.

Large, R., Thomas, H., Craw, D., Henne, A. & Henderson, S. (2012). Diagenetic pyrite as a source for metals in orogenic gold deposits, Otago Schist, New Zealand, *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*, Vol. 55(2), pp. 137-149.

Lehtinen, H., Härmä, P., Tarvainen, T., Backman, B., Hatakka, T., Ketola, T., Kuula, P., Luoma, S., Pyy, O., Sorvari, J. & Loukola-Ruskeeniemi, K. (2014). Kiviainesten otto arseenialueilla – opas kiviainesten tuottajille, maarakentajille ja viranomaisille, *Geologian tutkimuskeskus*, Espoo, 71 s.

Lide, D.R. (2005). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Internet version, CRC Press, Boca Raton, 2661 p.

Liikennevirasto (2012). Rantatunneli, Kehitysvaiheen projektisuunnitelma, Liikennevirasto, 49 s.

Lu, P. & Zhu, C. (2011). Arsenic Eh–pH diagrams at 25 C and 1 bar, *Environmental Earth Sciences*, Vol. 62(8), pp. 1673-1683.

Luodes, H., Kauppila, P.M., Karlsson, T., Nikkarinen, M., Aatos, S., Tornivaara, A., Wahlström, M. & Kaartinen, T. (2011). Kaivannaisjätteen luokittelu pysyväksi • Louhinaassa muodostuvat sivukivet, Suomen ympäristö 21/2011, Ympäristöministeriö, Helsinki, 35 s. Saatavissa: https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/37032/SY21_2011_Kaivannaisjätteen_luokittelu_pysyvaksi.pdf?sequence=1.

Matschullat, J. (2000). Arsenic in the geosphere — a review, *Science of The Total Environment*, Vol. 249(1-3), pp. 297-312.

- Matschullat, J. (2011). The global arsenic cycle revisited, in: Deschamps, D. & Matschullat, J. (ed.), *Arsenic: Natural and anthropogenic*, CRC Press, Boca Raton, pp. 3-26.
- Nevalainen, J., Geologi, Saanio & Riekkola Oy, Helsinki. Haastattelu 25.9.2015.
- Nevalainen, J. & Hankiola, E. (2015). Tampereen Rantatunnelin geologinen loppuraportti, Saanio & Riekkola Oy, Helsinki, .
- Nikkilä, M. (2013). Tampereen rantatunneli, Allianssin kehitysvaihe (KAS), Rikkinäisyyden selvitys, PROJEKTI-1170-22/2013, Saanio & Riekkola Oy, Helsinki, 6 p.
- Nironen, M. (2005). Proterozoic orogenic granitoid rocks, in: Lehtinen, M., Nurmi, P.A. & Rämö, O.T. (ed.), *Precambrian Geology of Finland - Key to the Evolution of the Fennoscandian Shield*, 1st ed., Elsevier, Amsterdam, pp. 443-479.
- Nironen, M. (1989). The Tampere Schist Belt: structural style within an early Proterozoic volcanic arc system in southern Finland, *Precambrian Research*, Vol. 43(1-2), pp. 23-40.
- Niskavaara, H. (1995). A comprehensive scheme of analysis for soils, sediments, humus and plant samples using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES), in: Autio, S. (ed.), *Geological Survey of Finland, Current Research 1993 - 1994*, Geological Survey of Finland, Espoo, pp. 167-175.
- Olympus, DELTA Environmental Handheld XRF Analyzer, Product details, Olympus Corporation, verkkosivu. Saatavissa (viitattu 26.8.2015): [http://www.olympus-ims.com/en/xrf-xrd/delta-handheld/delta-env/#!cms\[tab\]=%2Fxf-xrd%2Fdelta-handheld%2Fdelta-env%2Fapplications](http://www.olympus-ims.com/en/xrf-xrd/delta-handheld/delta-env/#!cms[tab]=%2Fxf-xrd%2Fdelta-handheld%2Fdelta-env%2Fapplications).
- Olympus (2013). Delta Family Handheld XRF Analyzer, User's Manual, International edition, 103201-01EN - Revision C, 1st ed., Olympus NDT, Waltham, 190 p.
- Parsons, C., Margui Grabulosa, E., Pili, E., Floor, G.H., Roman-Ross, G. & Charlet, L. (2013). Quantification of trace arsenic in soils by field-portable X-ray fluorescence spectrometry: Considerations for sample preparation and measurement conditions, *Journal of hazardous materials*, Vol. 262(0), pp. 1213-1222.
- Parviainen, A., Bilaletdin, Ä., Backman, B., Lehtinen, H., Vaajasaari, K., Loukola-Ruskeeniemi, K., Ruskeeniemi, T. & Hokkanen, T. (2007). Ihmisen toiminnan aiheuttamat arseenipitoisuudet, teoksessa: Loukola-Ruskeeniemi, K., Ruskeeniemi, T., Parviainen, A. & Backman, B. (toim.), *Arseeni Pirkanmaalla – esiintyminen riskinarviointi ja riskinhallinta*, RAMAS-hankkeen tärkeimmät tulokset, Teknillinen Korkeakoulu, Espoo, ss. 43-63.
- Pierce, M.L. & Moore, C.B. (1982). Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide, *Water research*, Vol. 16(7), pp. 1247-1253.

Pirajno, F. (2009). *Hydrothermal Processes and Mineral Systems*, 1st ed., Springer, Amsterdam, 1250 p.

Pitcairn, I.K., Olivo, G.R., Teagle, D.A.H. & Craw, D. (2010). Sulfide evolution during prograde metamorphism of the Otago and Alpine Schists, New Zealand, *The Canadian Mineralogist*, Vol. 48(5), pp. 1267-1295.

Pitkäranta, R. (2010). VT12, Tampereen Rantaväylän ympäristövaikutusten arviointi, Arviointiselostusosaan liittyvä arseeniselvitys suunnittelualueen kalliosta ja pohjavedestä, SITO Oy, Espoo, 10 s. Saatavissa: http://www.tampere.fi/material/attachments/a/5oWDlkZiB/rantavaylan_arseeniselvitys.pdf.

Pokrovski, G.S., Zakirov, I.V., Roux, J., Testemale, D., Hazemann, J., Bychkov, A.Y.u. & Golikova, G.V. (2002). Experimental study of arsenic speciation in vapor phase to 500°C: implications for As transport and fractionation in low-density crustal fluids and volcanic gases, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 66(19), pp. 3453-3480.

Potts, P.J. (2003). X-Ray Fluorescence Analysis, in: Smith, K.A. & Cresser, M.S. (ed.), *Soil and Environmental Analysis Modern Instrumental Techniques*, CRC Press, New York, 61p

Radu, T. & Diamond, D. (2009). Comparison of soil pollution concentrations determined using AAS and portable XRF techniques, *Journal of hazardous materials*, Vol. 171(1–3), pp. 1168-1171.

Räisänen, M.L., Nikkarinen, M., Lehto, O. & Aatos, S. (2002). Liukoisuustesti- ja heikkouutomenetelmät kaivannaisteollisuuden sivukivituotteiden ja ympäristö- ja kaatopaikkakelpoisuuden määrittämisessä, Raportti S/44/0000/1/2002, Geologian tutkimuskeskus, Kuopio, 21 s. Saatavissa: http://tupa.gtk.fi/raportti/arkisto/s44_0000_1_2002.pdf.

Rantatunnelin allianssi (2013). Rantatunnelin allianssiurakka, Hankesuunnitelma, Rantatunnelin allianssi, Tampere, 44 s.

Reynolds, R.C. (1963). Matrix corrections in trace element analysis by X-ray Fluorescence: Estimation of the mass absorption coefficient by Compton scattering, *American Mineralogist*, Vol. 48pp. 1133-1143.

Rousseau, R.M. (2001a). Concept of the influence coefficient, *The Rigaku Journal*, Vol. 18(1), pp. 8-21.

Rousseau, R.M. (2001b). Detection limit and estimate of uncertainty of analytical XRF-results, *The Rigaku Journal*, Vol. 18(2), pp. 33-47.

Rousseau, R.M. (1994). Why the fundamental algorithm is so fundamental, in: Gilfrich, J.V., Goldsmith, C.C., Huang, T.C., Jenkins, R., Noyan, I.C., Smith, D.K. & Predecki, P.K. (ed.), *Advances in X-Ray Analysis*, Springer, Denver, pp. 639-646.

Rousseau, R.M. (2006). Corrections for matrix effects in X-ray fluorescence analysis - A tutorial, *Spectrochimica Acta Part B*, Vol. 61(7), pp. 759-777.

Rousseau, R.M., Willis, J.P. & Duncan, A.R. (1996). Practical XRF Calibration Procedures for Major and Trace Elements, *X-Ray Spectrometry*, Vol. 25(4), pp. 179-189.

Ruskeeniemi, T., Kärkkäinen, N., Backman, B., Talikka, M., Vuori, S., Loukola-Ruskeeniemi, K. & Parviainen, A. (2007). Arsenic concentrations in groundwater as a potential exploration tool for gold in the Pirkanmaa region, Finland, *Digging Deeper, Proceedings of the Ninth Biennial SGA Meeting*, Dublin, Ireland, Irish Association of Economic Geology, Dublin, pp. 1663.

Ryan, P.C., West, D.P., Hattori, K., Studwell, S., Allen, D.N. & Kim, J. (2015). The influence of metamorphic grade on arsenic in metasedimentary bedrock aquifers: A case study from Western New England, USA, *Science of The Total Environment*, Vol. 505, pp. 1320-1330.

Ryan, P.C., Kim, J., Wall, A.J., Moen, J.C., Corenthal, L.G., Chow, D.R., Sullivan, C.M. & Bright, K.S. (2011). Ultramafic-derived arsenic in a fractured bedrock aquifer, *Applied Geochemistry*, Vol. 26(4), pp. 444-457.

Sadiq, M. (1992). *Toxic metal chemistry in marine environments*, Marcel Dekker, New York, 390 p.

Sarala, P., Taivalkoski, A. & Valkama, J. (2015). Portable XRF: An advanced on-site analysis method in till geochemical exploration, in: Sarala, P. (ed.), *Novel technologies for greenfield exploration*, Special paper 57, Geological Survey of Finland, Espoo, pp. 63-86.

Schaufelberger, F.A. (1994). Arsenic minerals formed at low temperatures, in: Nriagu, J.O. (ed.), *Arsenic in the Environment, Part I: Cycling and Characterization*, John Wiley & Sons LTD, New York, pp. 403-415.

SFS-EN 15309 (2007). Characterization of waste and soil - Determination of elemental composition by X-ray fluorescence, Suomen standardisoimisliitto, Helsinki, 41 p.

SFS-EN 16174 (2012). Sludge, treated biowaste and soil - Digestion of aqua regia soluble fractions of elements, Suomen standardisoimisliitto, Helsinki, 12 p.

SFS-EN 16179 (2012). Sludge, treated biowaste and soil - Guidance for sample pre-treatment, Suomen standardisoimisliitto, Helsinki, 45 p.

SFS-EN 16424 (2014). Characterization of waste - Screening methods for the element composition by portable X-ray fluorescence instruments, Suomen standardisoimisliitto, Helsinki, 32 p.

SFS-EN 19258 (2005). Soil quality - Guidance on the determination of background values, Suomen standardisoimisliitto, Helsinki, 24 p.

SFS-EN 932-6 (1999). Kiviainesten yleisten ominaisuuksien testaus. Osa 6: Toistettavuuden ja uusittavuuden määritelmät, Suomen standardisoimisliitto, Helsinki, 7 s.

SFS-EN ISO 17294-2 (2004). Water quality - Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) - Part 2: Determination of 62 elements, Suomen standardisoimisliitto, Helsinki, 21 p.

SFS-EN ISO 22475-1 (2006). Geotekninen tutkimus ja koestus. Näytteenottomenetelmät ja pohjavesimittaukset. Osa 1: Työn suorituksen tekniset periaatteet, Suomen standardisoimisliitto, Helsinki, 132 s.

SFS-EN ISO 932-2 (1999). Kiviainesten yleisten ominaisuuksien testaus. Osa 2: Laboratorionäytteiden jakaminen, Suomen standardisoimisliitto, Helsinki, 11 s.

Sherman, J. (1955). The theoretical derivation of fluorescent X-ray intensities from mixtures, *Spectrochimica Acta*, Vol. 7(C), pp. 283-306.

Shiraiwa, T. & Fujino, N. (1966). Theoretical Calculation of Fluorescent X-Ray Intensities in Fluorescent X-Ray Spectrochemical Analysis, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 5(10), pp. 886.

Sitko, R. & Zawisza, B. (2011). Chapter 8: Quantification in X-Ray Fluorescence Spectrometry, in: Sharma, S. (ed.), *X-Ray Spectroscopy*, 1st ed., InTech, Rijeka, pp. 137-162.

Smedley, P.L. & Kinniburgh, D.G. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters, *Applied Geochemistry*, Vol. 17(5), pp. 517-568.

Sorvari, J., Schultz, E. & Rossi, E. (2007). 7. Arseenista aiheutuvien riskien arviointi, teoksessa: Loukola-Ruskeeniemi, K., Ruskeeniemi, T., Parviainen, A. & Backman, B. (toim.), *Arseeni Pirkanmaalla - esiintyminen, riskinarviointi ja riskinhallinta*, RAMAS-hankkeen tärkeimmät tulokset, Teknillinen korkeakoulu, Espoo, ss. 65-94.

Sparks Jr, C. (1976). Quantitative X-ray fluorescent analysis using fundamental parameters, *Advances in X-Ray Analysis*, Vol. 19.

STM 442 (2014). Sosiaali- ja terveysministeriön asetus talousveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista annetun Sosiaali- ja terveysministeriön asetuksen muuttamisesta, Sosiaali- ja terveysministeriö, Helsinki.

STM 461 (2000). Sosiaali- ja terveysministeriön asetus talousveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista, Sosiaali- ja terveysministeriö, Helsinki.

Tabelin, C.B., Hashimoto, A., Igarashi, T. & Yoneda, T. (2014a). Leaching of boron, arsenic and selenium from sedimentary rocks: II. pH dependence, speciation and mechanisms of release, *Science of The Total Environment*, Vol. 473-474pp. 244-253.

Tabelin, C.B., Hashimoto, A., Igarashi, T. & Yoneda, T. (2014b). Leaching of boron, arsenic and selenium from sedimentary rocks: I. Effects of contact time, mixing speed and liquid-to-solid ratio, *Science of The Total Environment*, Vol. 472pp. 620-629.

Tabelin, C.B., Igarashi, T., Arima, T., Sato, D., Tatsuhara, T. & Tamoto, S. (2014c). Characterization and evaluation of arsenic and boron adsorption onto natural geologic materials, and their application in the disposal of excavated altered rock, *Geoderma*, Vol. 213, pp. 163-172.

Tabelin, C.B., Igarashi, T., Tamoto, S. & Takahashi, R. (2012a). The roles of pyrite and calcite in the mobilization of arsenic and lead from hydrothermally altered rocks excavated in Hokkaido, Japan, *Journal of Geochemical Exploration*, Vol. 119–120, pp. 17-31.

Tabelin, C.B., Igarashi, T. & Yoneda, T. (2012b). Mobilization and speciation of arsenic from hydrothermally altered rock containing calcite and pyrite under anoxic conditions, *Applied Geochemistry*, Vol. 27(12), pp. 2300-2314.

Takamatsu, T., Kawashima, M. & Koyama, M. (1985). The role of Mn²⁺-rich hydrous manganese oxide in the accumulation of arsenic in lake sediments, *Water research*, Vol. 19(8), pp. 1029-1032.

Tamoto, S., Tabelin, C.B., Igarashi, T., Ito, M. & Hiroyoshi, N. (2015). Short and long term release mechanisms of arsenic, selenium and boron from a tunnel-excavated sedimentary rock under in situ conditions, *Journal of contaminant hydrology*, Vol. 175–176(0), pp. 60-71.

Tampereen kaupunki (2010a). Valtatie 12 (Tampereen Rantaväylä) välillä Santalahti–Naistenlahti, Yleissuunnitelma, Tampereen kaupunki, Pirkanmaan elinkeino-, liikenne ja ympäristökeskus, Tampere, 89 s. Saatavissa: http://www.tampere.fi/material/attachments/r/5uBdixsTU/vt12_rantavayla_ys1.pdf.

Tampereen kaupunki (2010b). Tampereen Rantaväylä (valtatie 12) välillä Santalahti–Naistenlahti, Ympäristövaikutusten arviointimenettely, Ympäristövaikutusten arviointiselostus, Tampereen kaupunki, Tampere, 168 s.

Tampereen kaupunki Rantaväylän asemakaavat hyväksyttiin ja Olli-Poika Parviainen valittiin apulaispormestariksi, Tampereen kaupunki, verkkosivu. Saatavissa (viitattu 11.8.2015): <http://www.tampere.fi/tampereinfo/viestinta/tiedotteet/2011/62L6N4o44.html>.

Tampereen kaupunki Tampereen kaupunginvaltuusto hyväksyi Rantaväylän tunnelihanketta tarkentavan sopimuksen, Tampereen kaupunki, verkkosivu. Saatavissa (viitattu 11.8.2015): <http://www.tampere.fi/tampereinfo/viestinta/tiedotteet/2012/67f3Lm0tw.html>.

Tampereen kaupunki & Pirkanmaan ELY-keskus (2011). Tiesuunnitelmaselostus, Valtatie 12 (Tampereen Rantaväylä) välillä Santalahti–Naistenlahti, Tiesuunnitelma Tampereen kaupunki, Pirkanmaan ELY-keskus, Tampere, 80 s.

Tampereen kaupunki & Pirkanmaan ELY-keskus (2011). Ympäristön muutoksen seurantaohjelma, Valtatie 12 (Tampereen rantaväylä) välillä Santalahti - Naistenlahti, Tiesuunnitelma 16.6T-1, Tampereen kaupunki, Pirkanmaan ELY-keskus, Tampere.

Tarvainen, T., Hatakka, T., Backman, B., Ketola, T. & Härmä, P. (2014). ASROCKS-hankkeen heikkouuttomenetelmien vertailu, Arkistoraportti 77/2014, Geologian tutkimuskeskus, Espoo, 13 s. Saatavissa: http://projects.gtk.fi/export/sites/projects/ASROCKS_ENG/project/GTK_Arkistoraportti_77_2014.pdf.

Tarvainen, T., Kuula-Väisänen, P. & Härmä, P. (2013). ASROCKS-hankkeen Action 1 vaiheen tutkimuskohteet, 3, Geologian tutkimuskeskus, Espoo, 45 s. Saatavissa: http://tupa.gtk.fi/raportti/arkisto/3_2013.pdf.

Tatsuhara, T., Arima, T., Igarashi, T. & Tabelin, C.B. (2012). Combined neutralization-adsorption system for the disposal of hydrothermally altered excavated rock producing acidic leachate with hazardous elements, *Engineering Geology*, Vol. 139–140, pp. 76–84.

Thompson, A., Lindau, I., Attwood, D., Yanwei, L., Gullikson, E., Pianetta, P., Howells, M., Robinson, A., Kwang-Je, K., Scofield, J., Kirz, J., Underwood, J., Kortright, J., Williams, G. & Winick, H. (2009). *X-Ray Data Booklet*, 3rd ed., University of California, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, 176 p.

U.S. EPA, Method 6200 (1998). *Field Portable X-ray Fluorescence Spectrometry for the Determination of Elemental Concentrations in Soil and Sediment*, U.S. Environmental Protection Agency, Springfield, VA, 32 p.

VnA 217 (2007). Valtioneuvoston asetus maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista, Maa- ja metsätalousministeriö, Helsinki.

Webster, J.G. & Nordstrom, D.K. (2003). Geothermal arsenic, in: Welch, A.H. & Stollenwerk, K.G. (ed.), *Arsenic in Ground Water*, Kluwer Academic Publishers, New York, pp. 101–125.

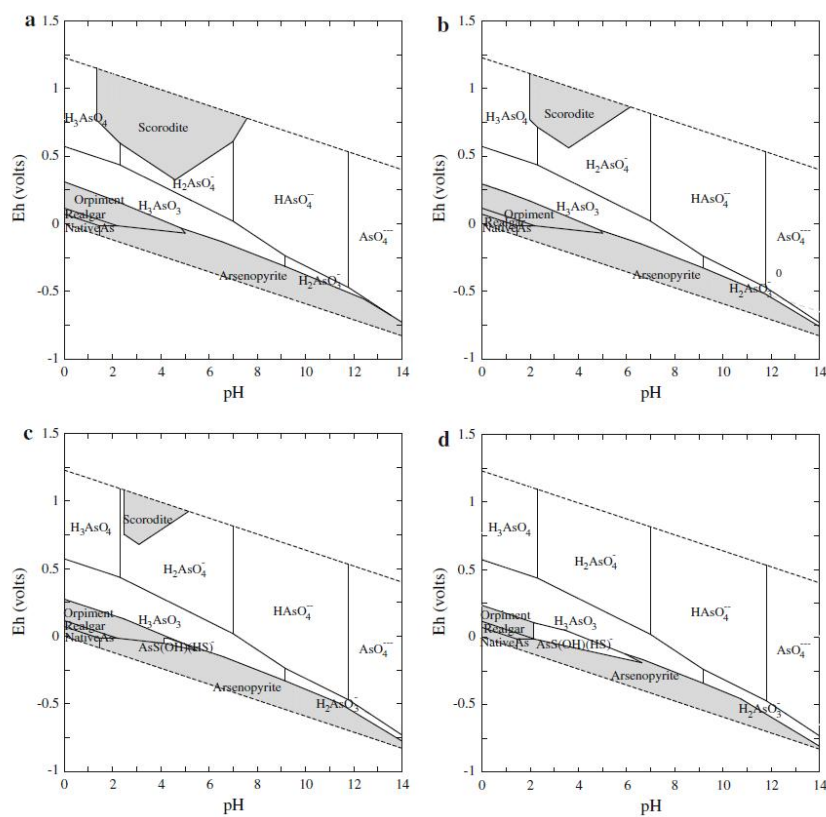
Widerlund, A. & Ingri, J. (1995). Early diagenesis of arsenic in sediments of the Kalix River estuary, northern Sweden, *Chemical Geology*, Vol. 125(3–4), pp. 185–196.

Willis, J.P. & Duncan, A.R. (2008). *Understanding XRF Spectrometry Volume 1: Basic concepts and instrumentation*, PANalytical, Netherlands.

Ympäristöhallinnon ohjeita 6 | 2014 (2014). *Pilaantuneen maa-alueen riskinarviointi ja kestävä riskinhallinta*, Ympäristöministeriö, Helsinki, 235 s.

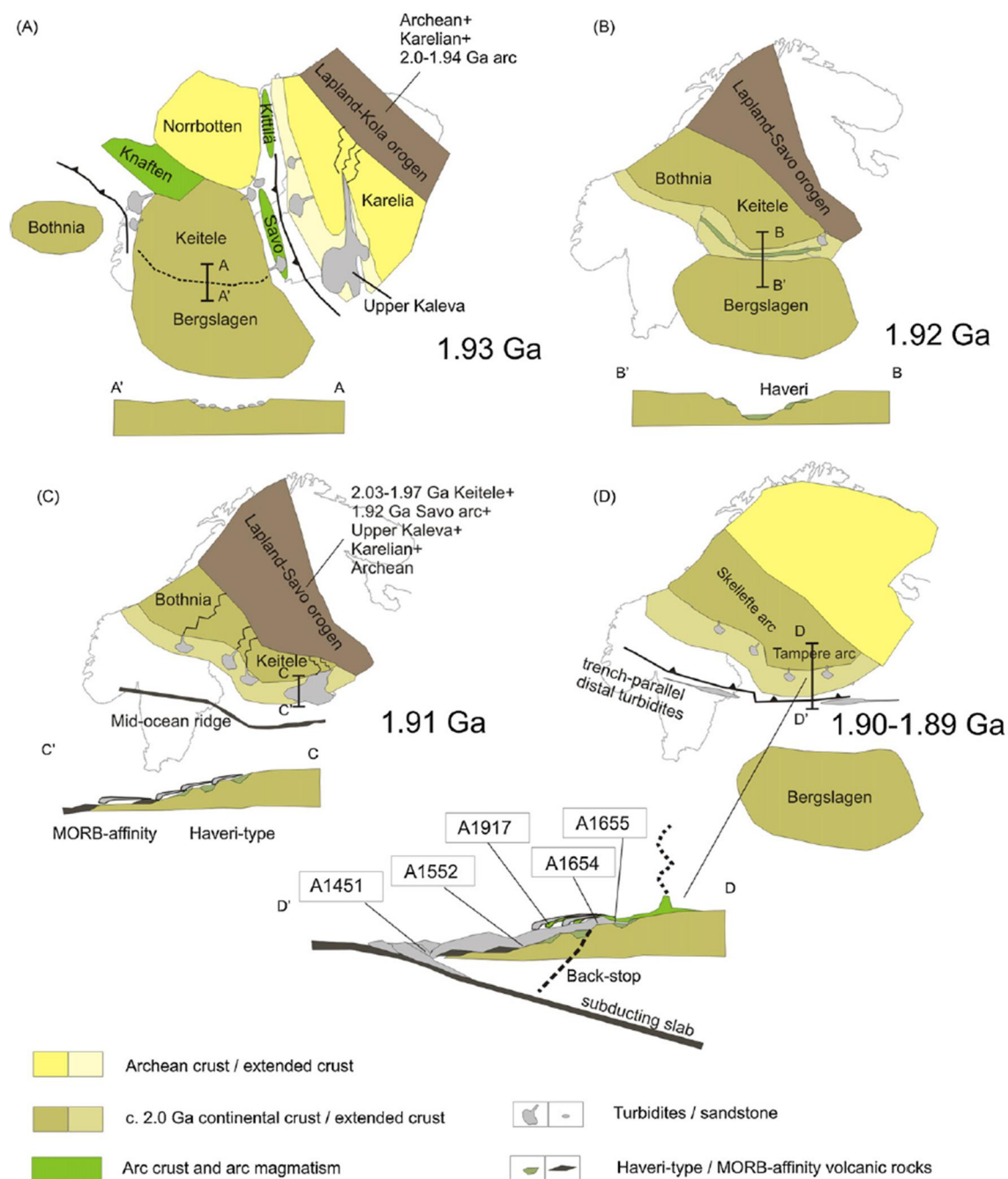
LIITE 1. ARSEENIN PH-EH –KUVAAJIA

Fig. 3 Eh–pH diagrams for the system As–O–H–S–Fe at 25°C and 1 bar. ΣS and ΣFe are set at 10^{-3} and 10^{-6} M, respectively. ΣAs is set at a 10^{-3} M, b 10^{-5} M, c 10^{-6} M and d 10^{-8} M, respectively. Gray shaded areas denote the solid phases

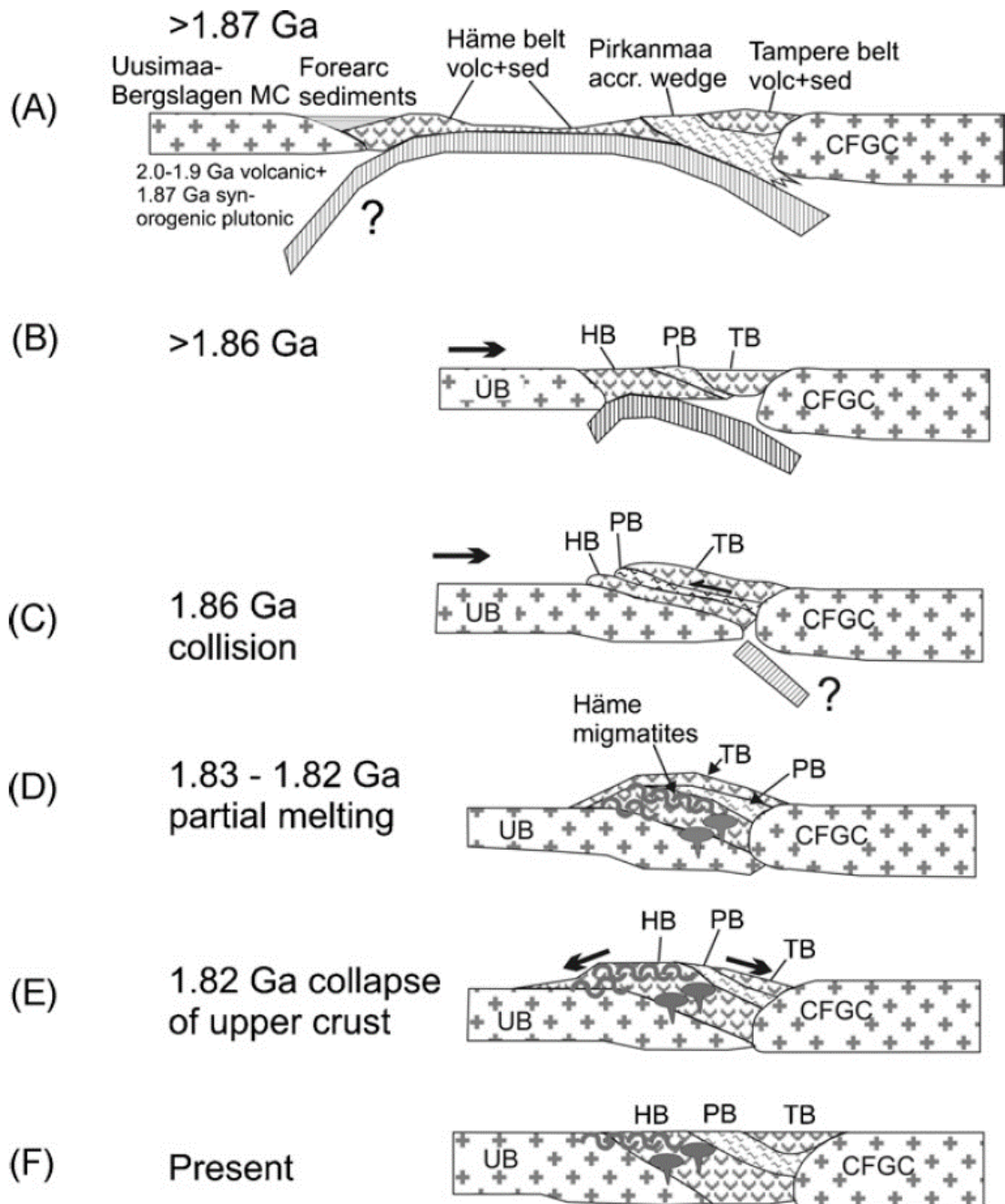


Kuva: Systeemin As-O-H-S-Fe pH-Eh –kuvaaja. (Lu & Zhu 2011, s. 1680)

LIITE 2. PIRKANMAAN KALLIOPERÄN KEHITYS- VAIHEET

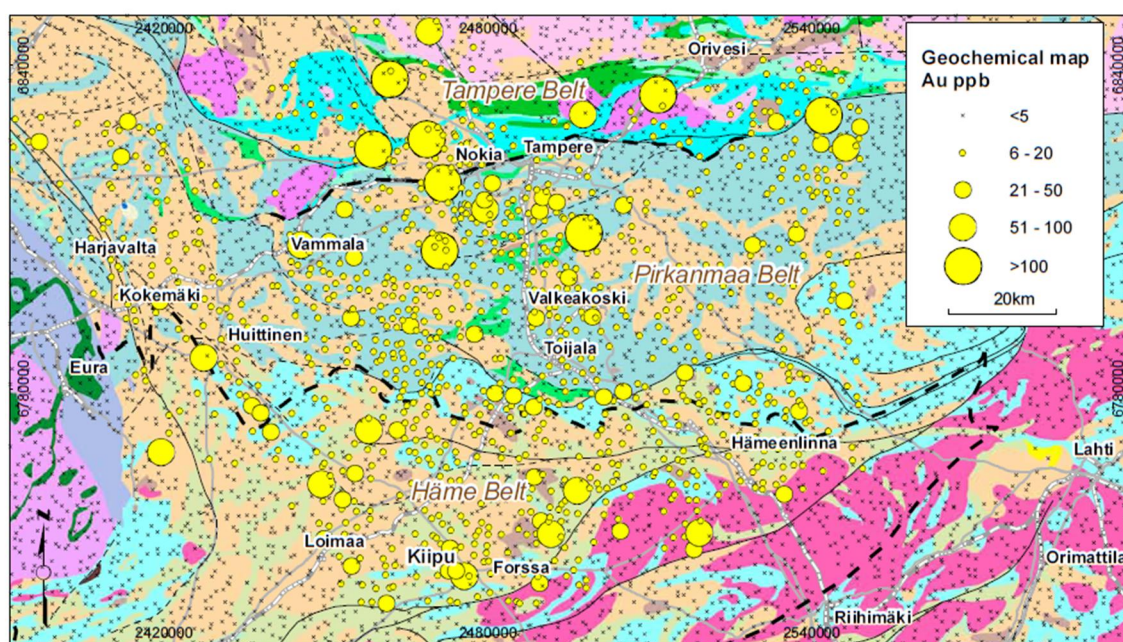
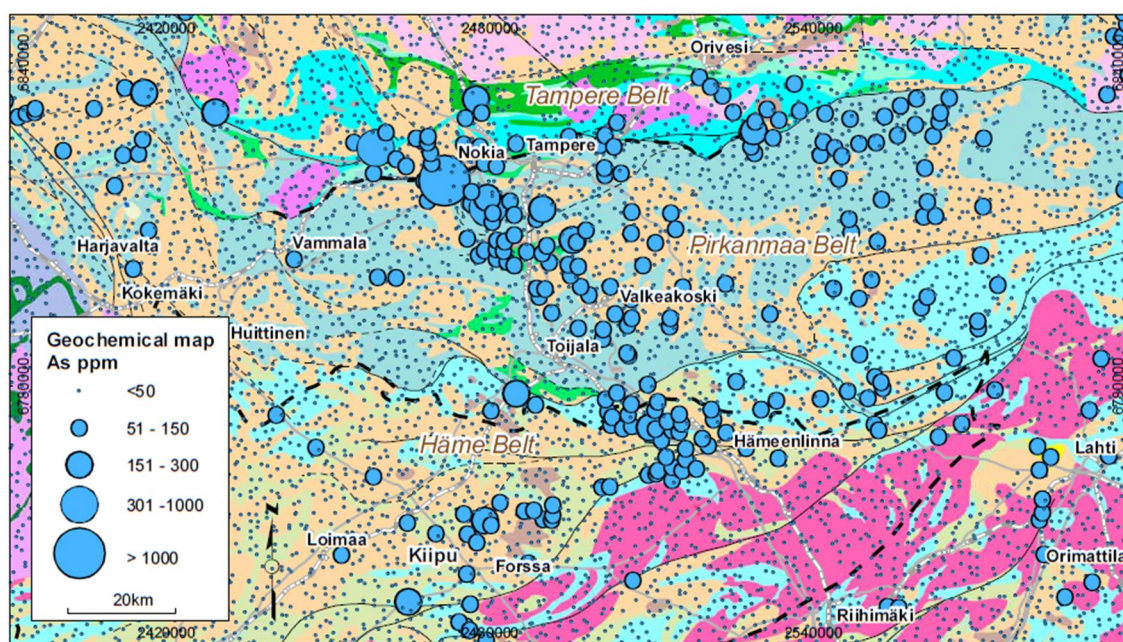


Kuva 1. Pirkanmaan kallioperän kehitysvaiheet 1,93-1,90 Ga sitten. (Lahtinen et al. 2009)



Kuva 2. Pirkanmaan kallioperän kehitysvaiheet välillä 1,87 Ga – nykypäivä. (Kukkonen & Lauri 2009)

LIITE 3. ARSEENIN ESIINTYMINEN PIRKAN- MAALLA



Basemaps: © National Land Survey of Finland, licence no 13/MML/2012.

- | | |
|---|---|
| Sandstone and conglomerate | Granite (~1.88 Ga) |
| Granodiorite, tonalite and quartz diorite (1.89-1.87 Ga) | Microcline granite (1.84-1.82 Ga) |
| Gabbro and diorite (1.89-1.87 Ga) | Mica schist, intercalated arkosites and conglomerates |
| Mica schist and mica gneiss | Intermediate and felsic metavolcanic rocks and metasediments |
| Intermediate and felsic metavolcanic rocks (1.89-1.88 Ga) | Mafic metavolcanic rocks (1.89-1.88 Ga) |
| Mafic metavolcanic rocks | Mica gneisses and mica schists with black schist intercalations |
| Granite (1.88-1.87 Ga) | Mafic metavolcanic rocks (~1.90 Ga) |

Kuva 1. Arseenin ja kullan esiintyminen moreenin hienoaineksessa Pirkanmaalla. (Kärkkäinen et al. 2012, s. 26)

LIITE 4. SSTP-LASKENNASSA KÄYTETYT PITOISUUSTIEDOT

Taulukko 1. Taustapitoisuudet kohdealueen läheisyydessä..

Valtakunnallinen taustapitoisuusrekisteri (TAPIR)

11.6.2015

Tilastollisia tunnuslukuja

Näytetyyppi: Luonnonmaa: moreeni

Alle 2 mm raekoko. Kuningasvesiliuotus tai väkevä typpihappoliuotus.

Aluevalinta: Ympyrän säde 15 km, vain arseeniprovinssin Arseeniprovinssi_4 sisältä

Keskipiste: N:6823374 E:328013 (EUREF TM35FIN)

N = 170	Sb mg/kg	As mg/kg	Hg mg/kg	Cd mg/kg	Co mg/kg	Cr mg/kg
analysoituja kpl	51	51	51	51	170	170
keskiarvo	0.17	8.23	0.03	0.1	10.58	39.94
mediaani	0.15	6.9	0.03	0.09	10.5	36.03
maksimi	0.59	22.2	0.07	0.24	28.2	246.82
pros.piste 25	0.11	5.04	0.02	0.05	8.93	28.83
pros.piste 75	0.2	10.3	0.04	0.13	11.96	46.66
SSTP	0.34	18.0	0.07	0.25	17.0	73.0
Kynnysarvo	2	5	0.50	1	20	100

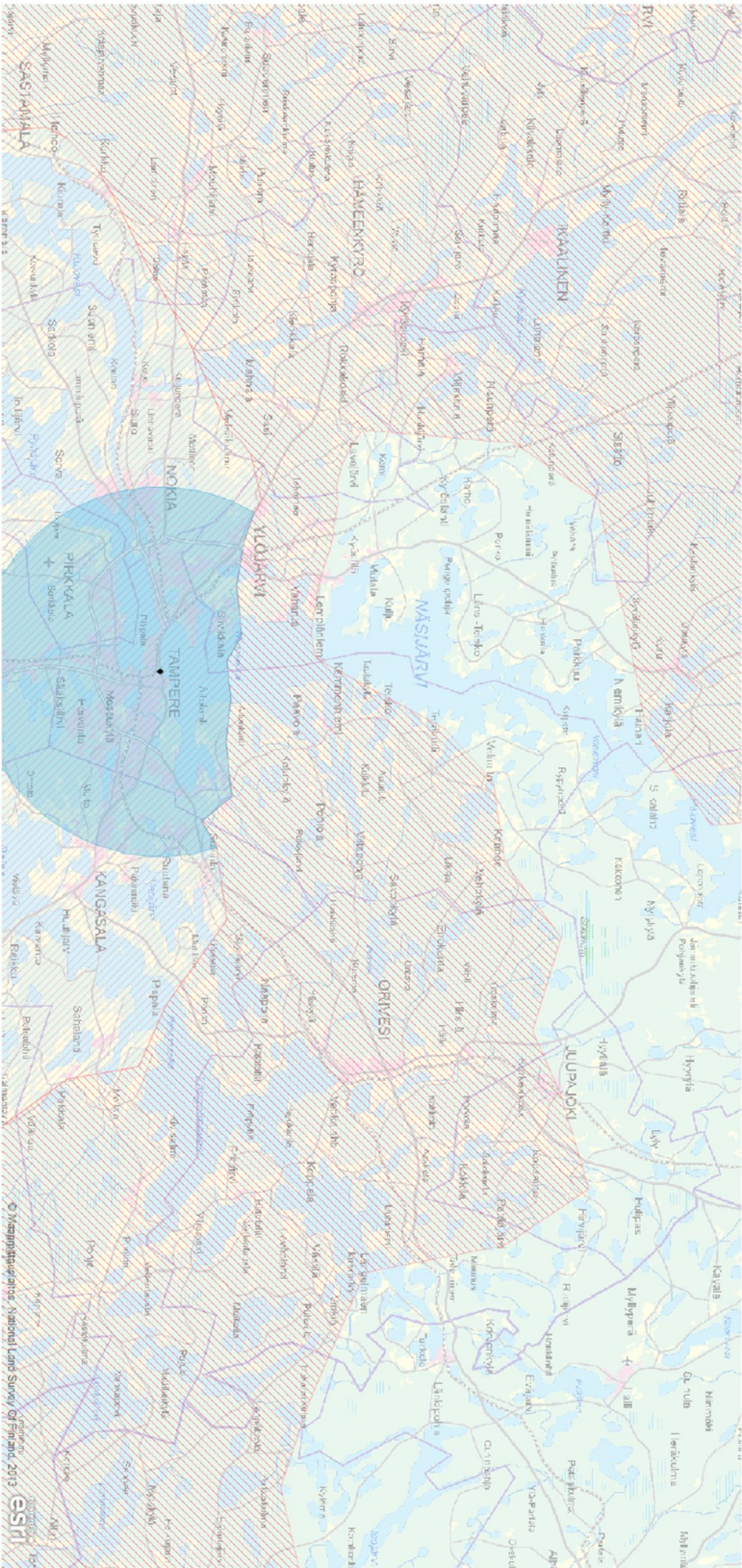
N = 170	Cu mg/kg	Pb mg/kg	Ni mg/kg	Zn mg/kg	V mg/kg	Tl mg/kg
analysoituja kpl	169	51	170	170	170	51
keskiarvo	29.78	10.6	23.78	71.62	55.65	0.26
mediaani	27.52	8.61	22.66	63.89	54.18	0.24
maksimi	93.02	48.1	112.0	185.0	127.77	0.56
pros.piste 25	20.3	6.68	17.34	53.41	45.61	0.18
pros.piste 75	37.9	11.15	27.92	74.6	65.78	0.33
SSTP	64.0	18.0	44.0	110.0	96.0	0.55
Kynnysarvo	100	60	50	200	100	-

N = 170	B mg/kg	Ba mg/kg	Mo mg/kg	Se mg/kg	Sn mg/kg	Be mg/kg
analysoituja kpl	51	170	51	51	51	51
keskiarvo	2.79	94.99	1.13	0.43	0.96	0.56
mediaani	2.5	89.95	1.16	0.5	0.94	0.51
maksimi	7.1	239.88	3.09	0.52	1.69	1.14
pros.piste 25	2.5	74.11	0.82	0.34	0.78	0.36
pros.piste 75	2.5	111.32	1.3	0.5	1.18	0.74
SSTP	2.5	170.0	2.0	0.74	1.8	1.3
Kynnysarvo	-	-	-	-	-	-

SSTP = suurin suositeltu taustapitoisuusarvo



Kuva 1. Karttakva analysoidusta pisteistä



LIITE 5. REFERENSSINÄYTTEIDEN ANALYYSITU- LOKSET XRF-LAITTEELLA

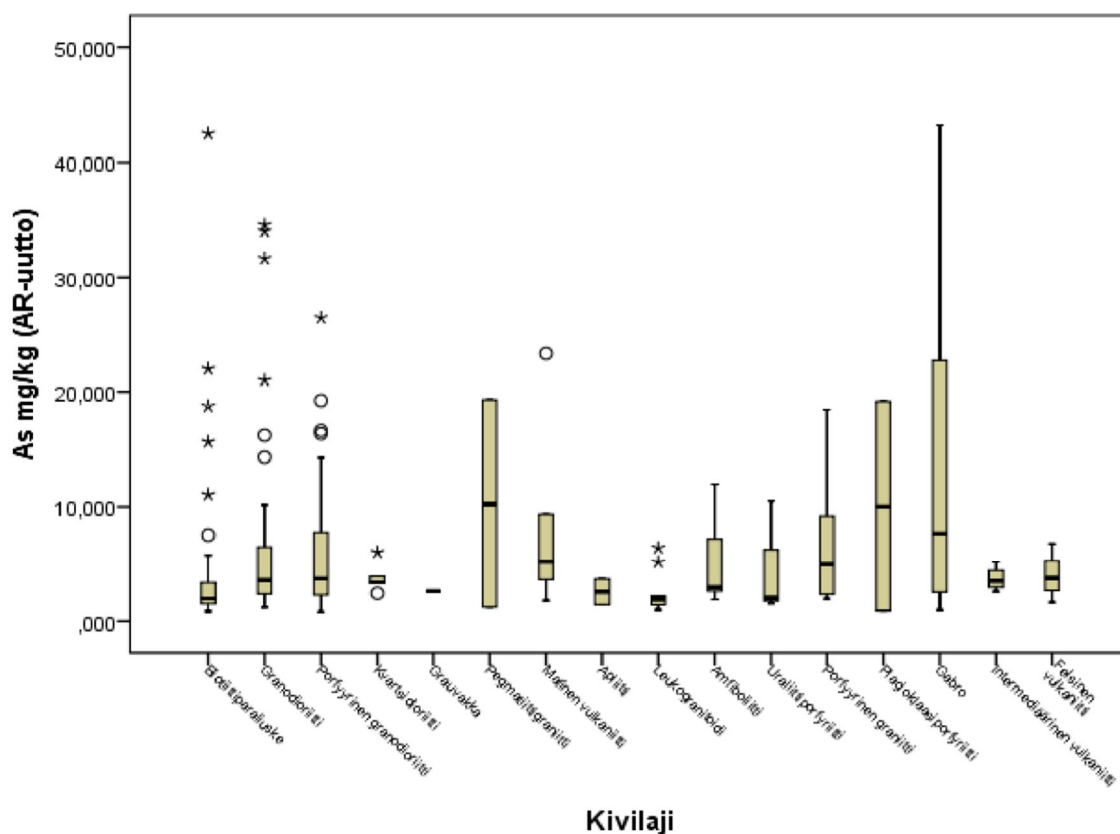
25-touko-2015 20:18:27

Page 1

As - Arseeni1 calibration report

Parameters								
D value		0,000262						
E value		0,000590						
F value		0,0000000						
Ratio channel		None						
K factor		0,002394						
RMS value		7,659863						
Correlation coefficient		0,897961						
Nr Standards - Coefficients		9-2						
Concentration unit		ppm						
Ident	Qual	I (cps)	Calc	Chem	Diff	D/RMS	L.Ov	Matrix
1.1	Low	1,362	11,733	29,600	- 17,867	-2,33	0,000	1,000000
1.2	Low	1,128	10,276	29,600	- 19,324	-2,52	0,000	1,000000
5.1	Low	9,313	63,503	45,700	17,803	2,32	0,000	1,000000
5.10	High	6,435	44,848	45,700	-0,852	-0,11	0,000	1,000000
5.2	Low	4,099	29,585	45,700	- 16,115	-2,10	0,000	1,000000
5.3	Low	11,141	75,220	45,700	29,520	3,85	0,000	1,000000
5.4	High	5,036	37,345	45,700	-8,355	-1,09	0,000	1,000000
5.5	High	6,591	45,607	45,700	-0,093	-0,01	0,000	1,000000
5.6	Low	4,756	33,724	45,700	- 11,976	-1,56	0,000	1,000000
5.7	Low	3,907	28,213	45,700	- 17,487	-2,28	0,000	1,000000
5.8	Low	4,200	30,344	45,700	- 15,356	-2,00	0,000	1,000000
5.9	High	5,326	37,349	45,700	-8,351	-1,09	0,000	1,000000
6.1	High	0,683	7,337	11,100	-3,763	-0,49	0,000	1,000000
6.2	High	0,479	6,036	11,100	-5,064	-0,66	0,000	1,000000
7.1	High	3,612	26,494	17,700	8,794	1,15	0,000	1,000000
7.2	High	3,898	28,286	17,700	10,586	1,38	0,000	1,000000
7.3	High	3,264	24,123	17,700	6,423	0,84	0,000	1,000000

LIITE 6. KIVILAJIKOHTAISIA TAUSTAPITOISUUKSIA PIRKANMAALLA



Kuva 1. Arseenin taustapitoisuuskuvaaaja kivilajeittain eteläisen Pirkanmaan alueella. (muokattu lahteestä: Hatakka et al. 2014, s. 9)

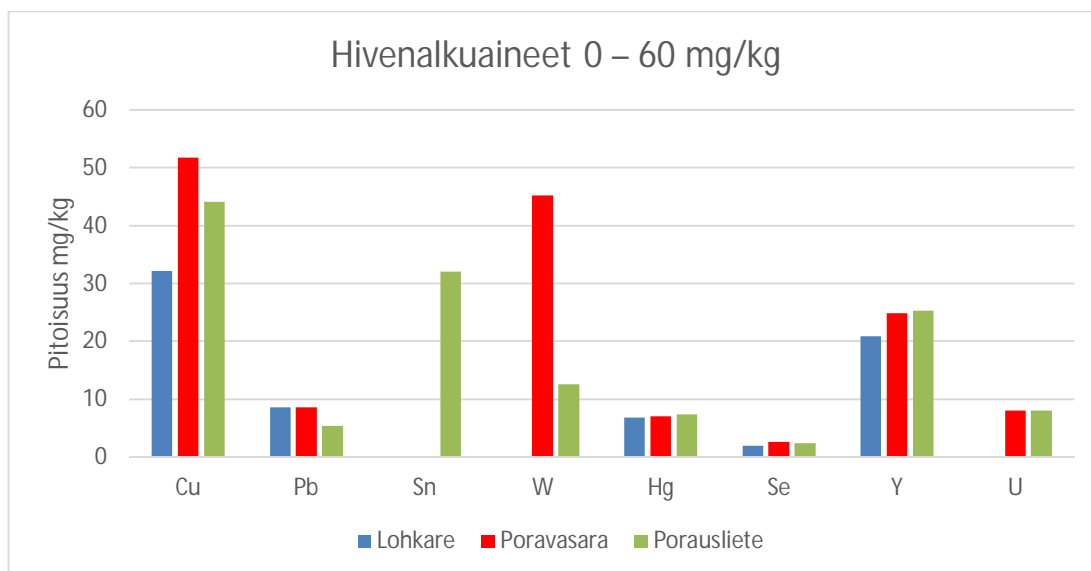
Taulukko 1. Kivilajikohtaisia tunnuslukuja eteläisen Pirkanmaan alueella. (Hatakka et al. 2014, s. 10)

Kivilaji	Arseenipitoisuus (AR-uutto)				Näytemäärä
	Minimi mg/kg	Mediaani mg/kg	Keskiarvo mg/kg	Maksimi mg/kg	
Biotiittiparaliuske	0,84	1,9	4,6	42,5	44
Granodioriitti	1,2	3,6	6,7	34,6	41
Porfyyrinen granodioriitti	0,80	3,7	6,5	26,5	30
Kvartsidioriitti	2,4	3,4	3,7	6,1	6
Grauvakka	2,6	2,6	2,6	2,6	1
Pegmatiittigraniitti	1,2	10,2	10,2	19,3	2
Mafinen vulkaniitti	1,8	5,2	8,1	23,3	6
Apliitti	1,4	2,5	2,5	3,7	2
Leukogranitoidi	0,99	1,9	2,5	6,4	10
Amfiboliitti	1,9	2,9	5,3	12,0	5
Uraliittiporfyriitti	1,5	2,0	4,7	10,5	3
Porfyyrinen graniitti	1,9	5,0	7,0	18,5	6
Plagioklaasiporfyriitti	0,90	10,0	10,0	19,2	2
Gabro	0,97	7,7	19,0	115,6	14
Intermediäärinen vulkaniitti	2,6	3,5	3,7	5,2	4
Felsinen vulkaniitti	1,6	3,7	4,0	6,8	4
Koko aineisto	0,80	3,1	6,6	116	180

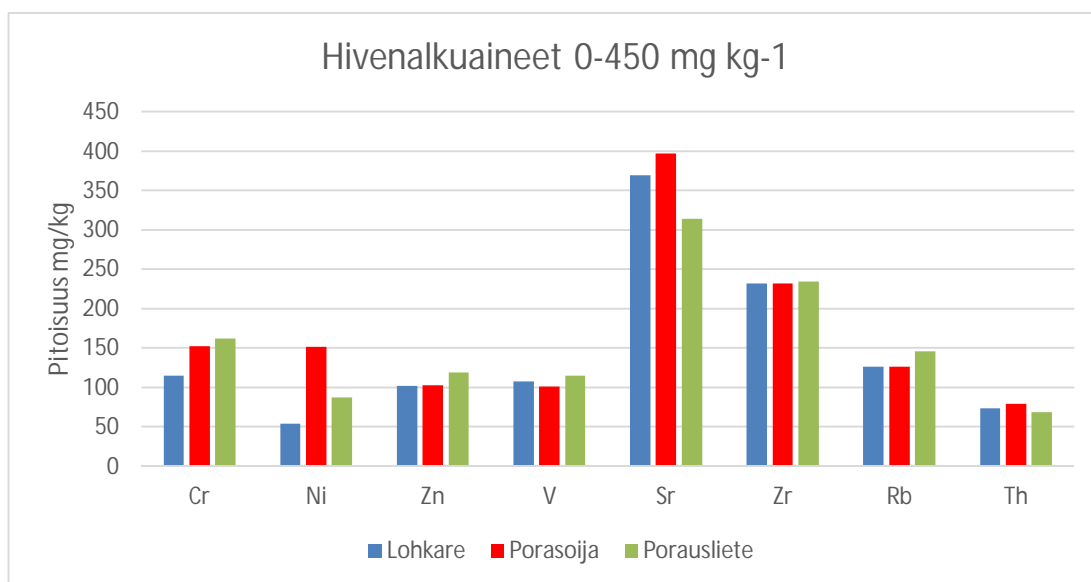
Taulukko 2. Kivilajikohtaiset SSTP-arvot eteläisellä Pirkanmaalla ja koko Suomen alueella. (Hatakka et al. 2014, s. 17)

Kivilaji	Taustapitoisuusarvot arseenille	
	Pirkanmaan POSKI Taustapitoisuus mg/kg	Litogeokemia koko Suomi Taustapitoisuus mg/kg
Biotiittiparaliuske	6,3 (44)	6,6 (222)
Granodioriitti	12,9 (41)	-
Porfyrynen granodioriitti	16,9 (30)	-
Kvartsidioriitti	6,4 (6)	-
Grauvakka	- (1)	6,5 (61)
Pegmatiittigraniitti	- (2)	13,2 (13)
Mafinen vulkaniitti	27,4 (6)	-
Apliitti	- (2)	-
Leukogranitoidi	5,2 (10)	-
Amfiboliitti	20,6 (5)	-
Uraliittiporfyriitti	- (3)	7,0 (31)
Porfyrynen graniitti	25,4 (6)	-
Plagioklaasiporfyriitti	- (2)	5,8 (11)
Gabro	54,3 (14)	-
Intermediäärinen vulkaniitti	7,9 (4)	6,0 (89)
Felsinen vulkaniitti	11,9 (4)	-
Koko aineisto	13,4 (180)	-

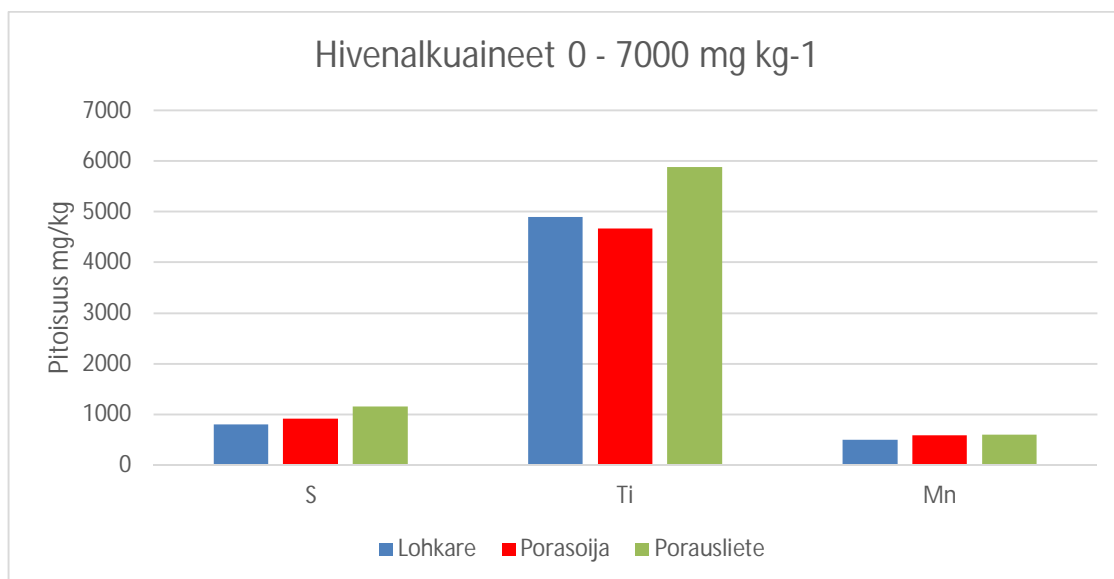
LIITE 7. KESKIMÄÄRÄISET ALKUAINEPITOISUUKSET KENTTÄMITTARILLA MÄÄRITETTYNÄ



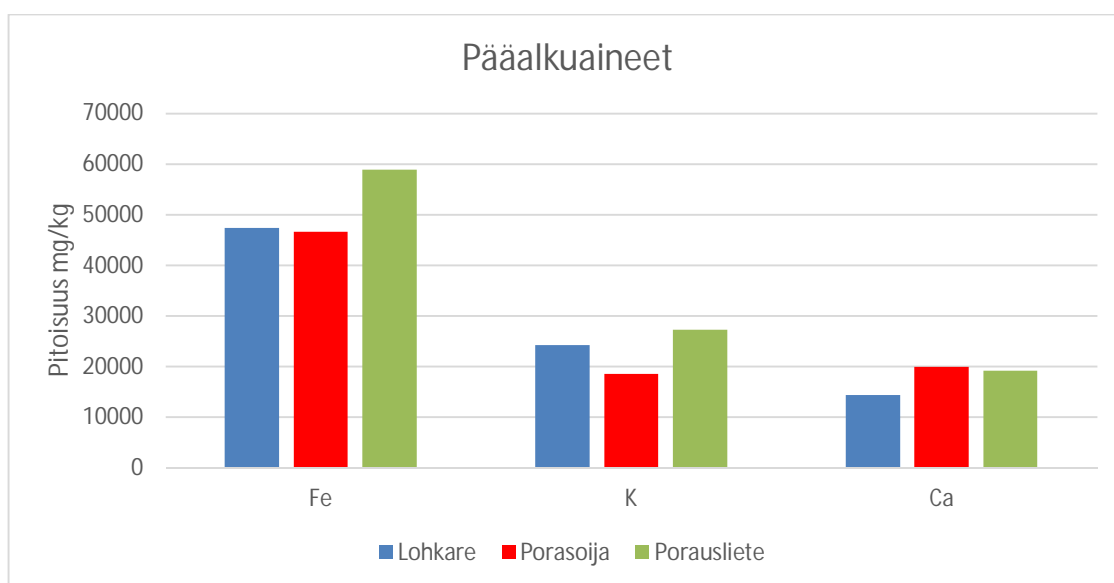
Kuva 1. Keskimääräiset pitoisuudet hivenaineille pitoisuusvälillä 0 – 60 mg kg⁻¹.



Kuva 2. Keskimääräiset pitoisuudet hivenalkuaineille pitoisuusvälillä 60 – 450 mg kg⁻¹.

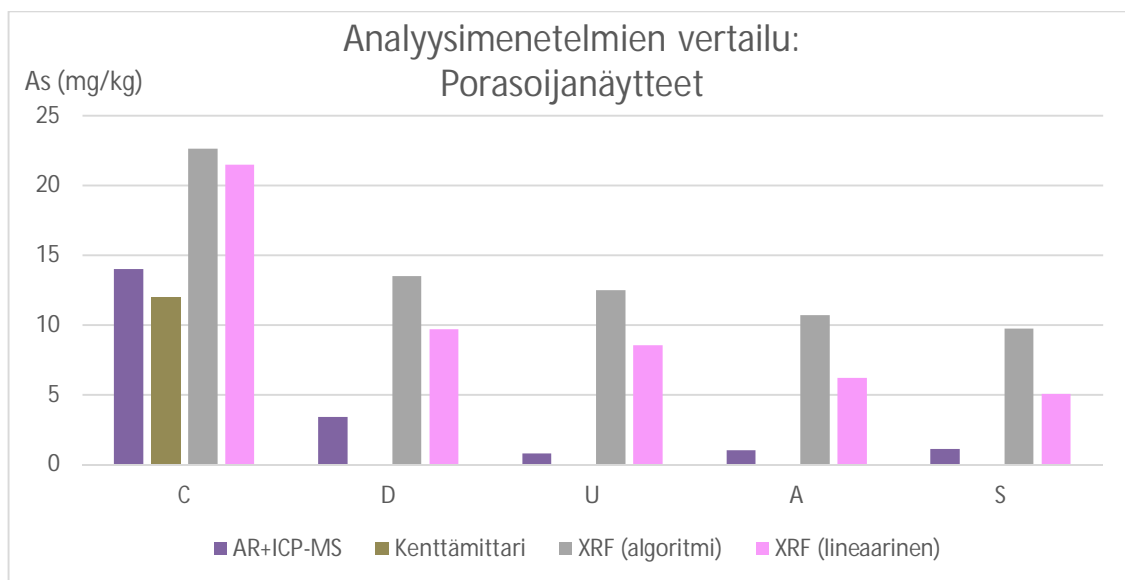


Kuva 3. Keskimääräiset pitoisuudet hivenalkuaineille pitoisuusvälillä: 450 – 7 000 mg kg⁻¹.

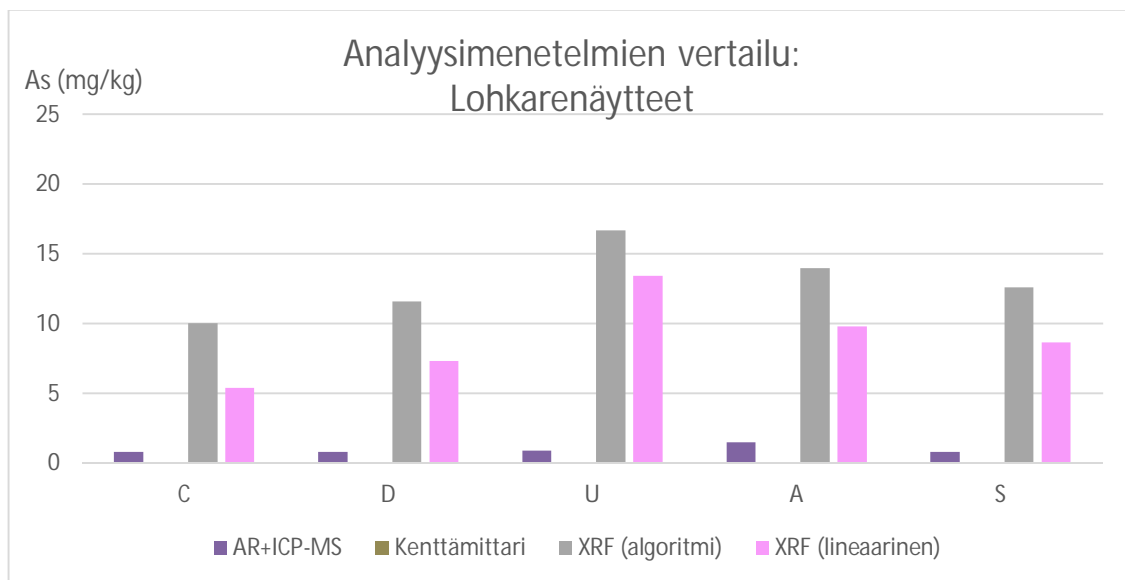


Kuva 4. Keskimääräiset pitoisuudet pääalkuaineille.

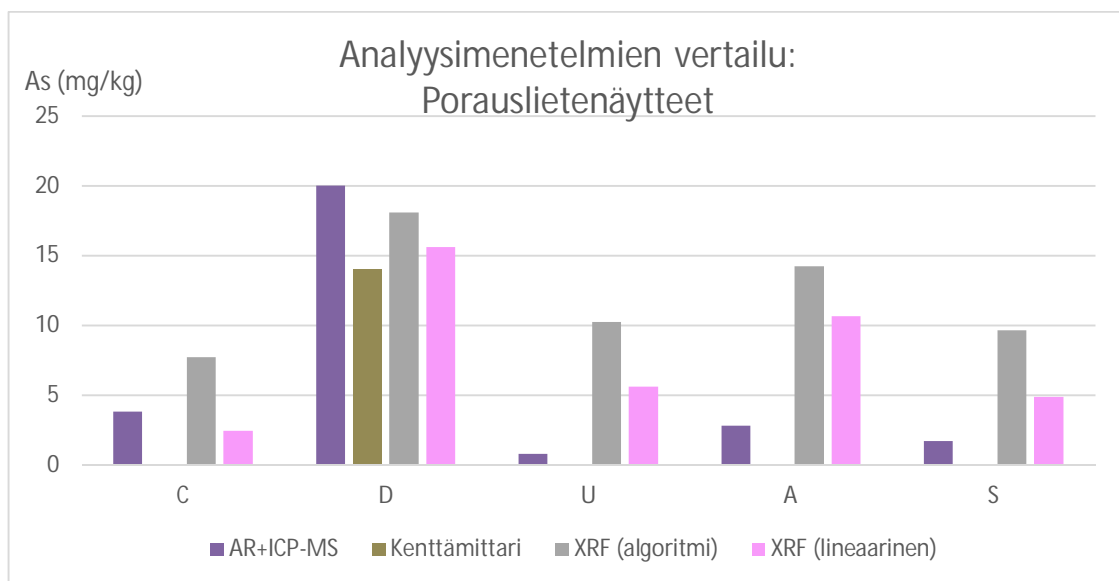
LIITE 8. ANALYYSIMENETELMIEN VERTAILUTULOKSET



Kuva 1. Analyysimenetelmien vertailut porasoijanäytteille.

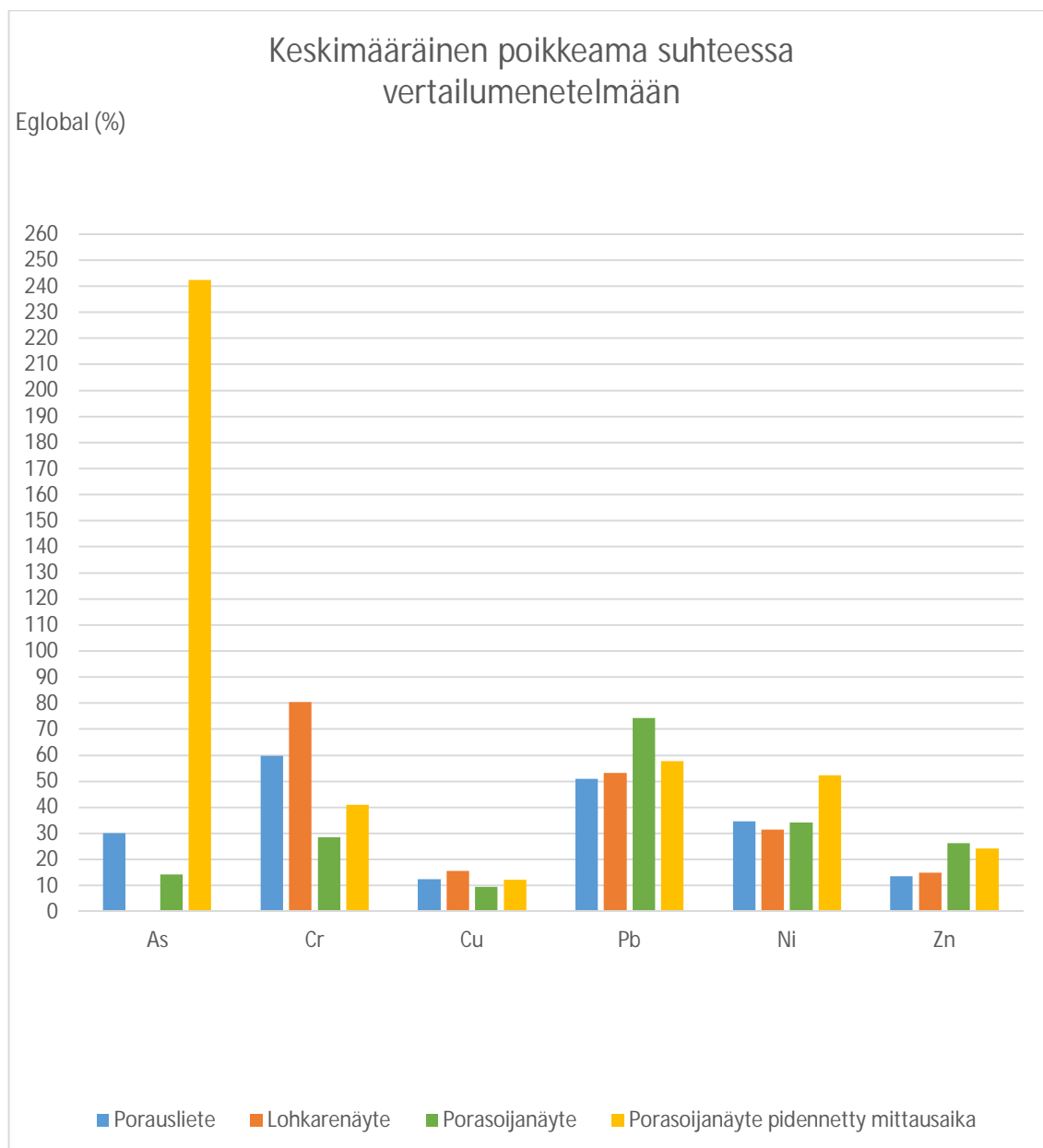


Kuva 2. Analyysimenetelmien vertailut lohkarenäytteille.



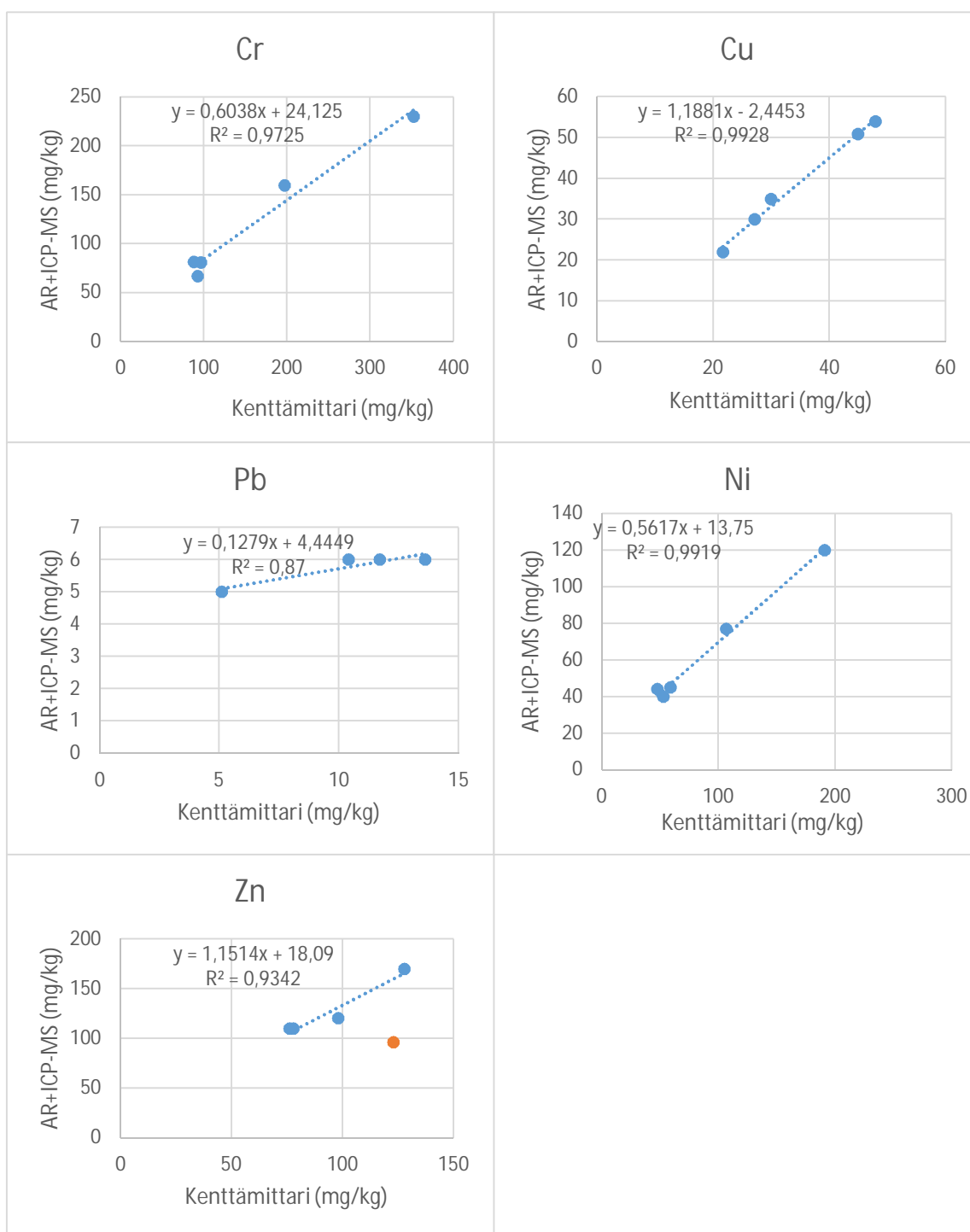
Kuva 3. Analyysimenetelmien vertailut porauslietenäytteille.

LIITE 9. PIDEMMÄN MITTAUSAJAN VAIKUTUS TOISTETTAVUUTEEN

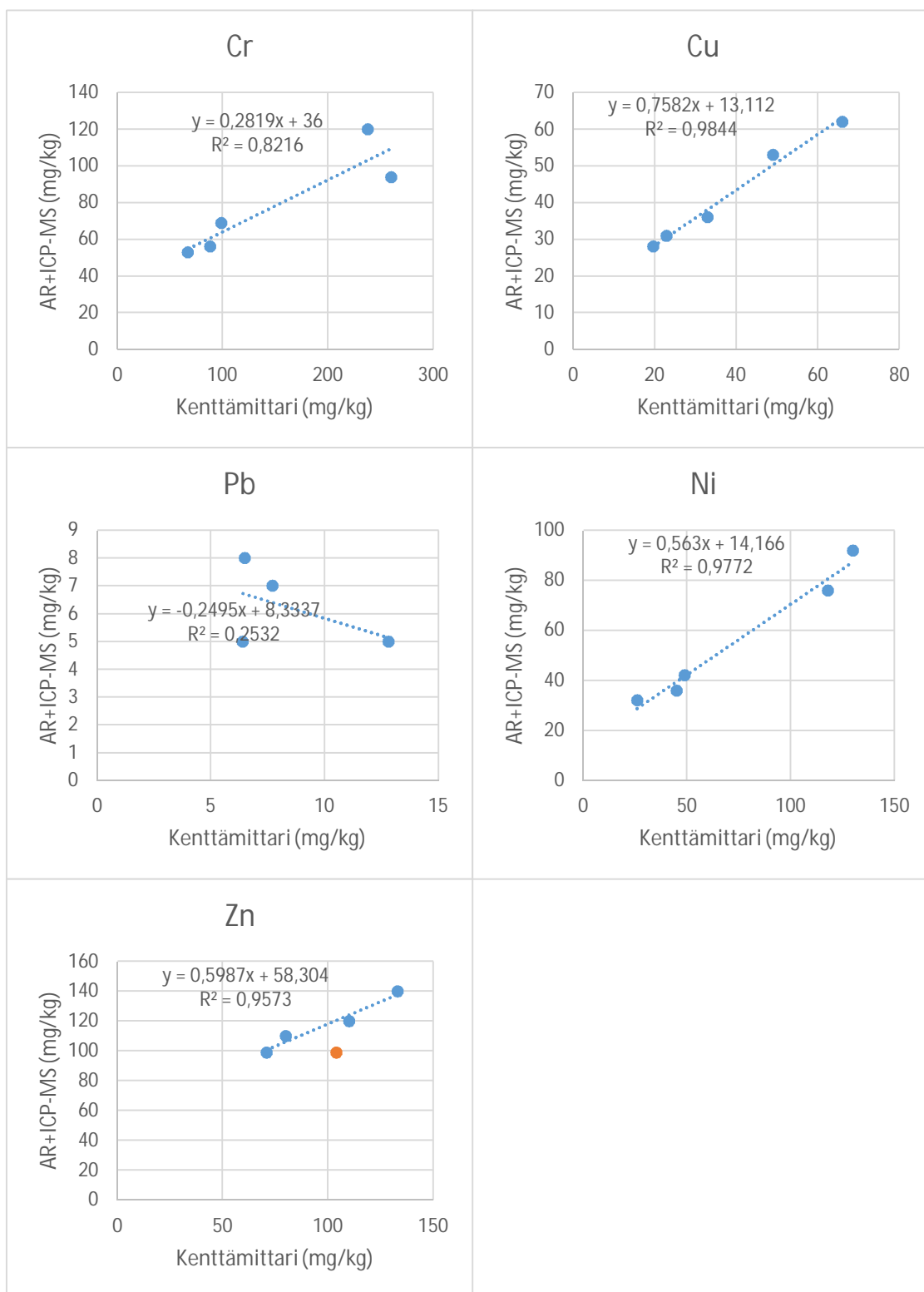


Kuva 1. Pidemmän mittausajan vaikutus keskimääräiseen poikkeamaan. Arseenin poikkeamaan vaikuttavat huomattavasti madaltuneen toteamisrajan seurauksena havaitut pienet pitoisuudet, jotka poikkeavat kuitenkin paljon vertailumenetelmällä havaituista pitoisuuksista. Syynä on kuitenkin todennäköisesti menetelmien vertailukelpoisuuden huono korrelaatio pienissä pitoisuuksissa, koska kenttämittarilla havaitaan todellisia kokonaispitoisuuksia.

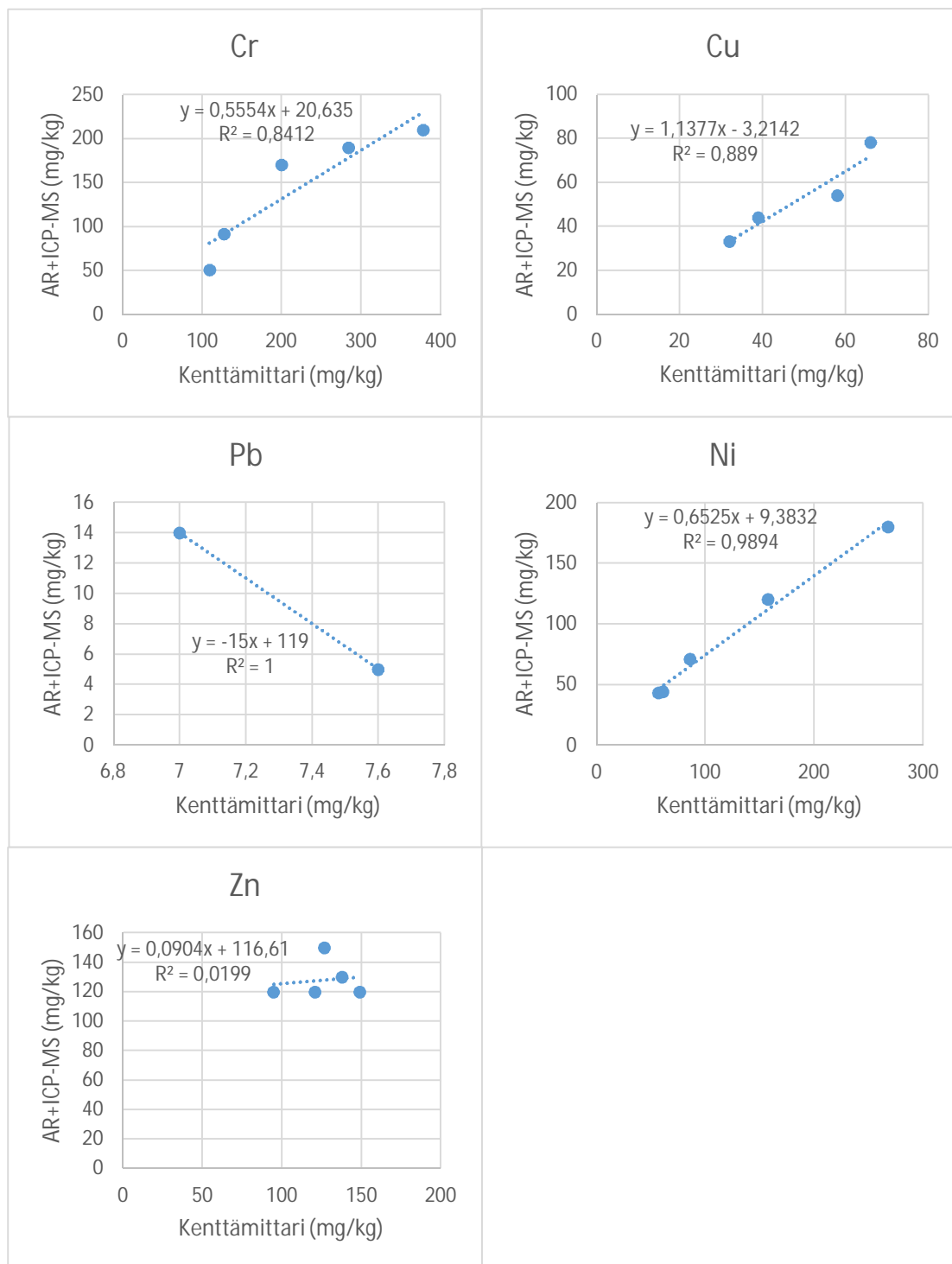
LIITE 10. KENTTÄMITTARI- JA AR+ICP-MS-MENETELMIEN VERTAILU LINEAARISELLA REGRESSIOILLA



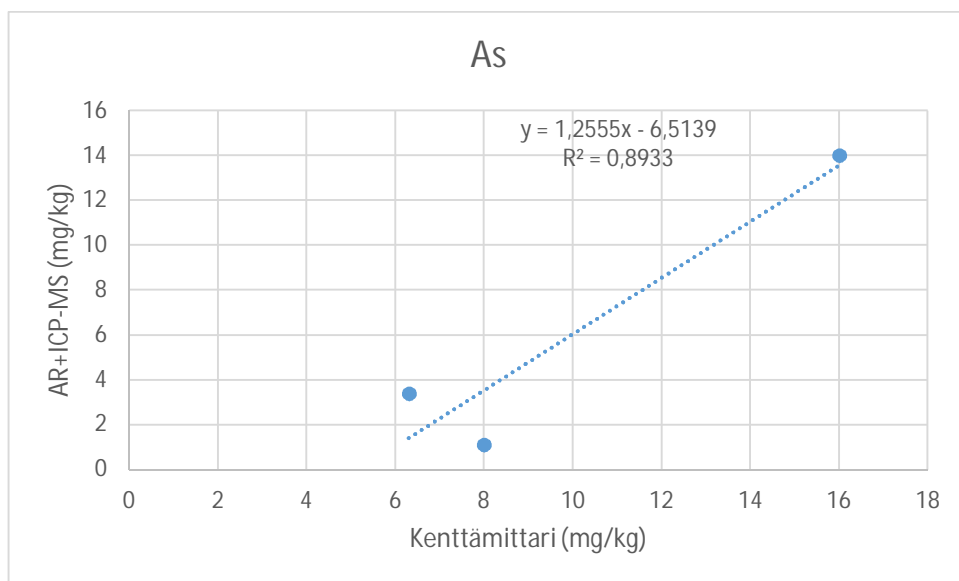
Kuva 1. Kenttämittari- ja AR+ICP-MS-menetelmien vertailu porasoijanäytteille.



Kuva 2. Kenttämittari- ja AR+ICP-MS-menetelmien vertailu loh karenäytteille.



Kuva 3. Kenttämittari- ja AR+ICP-MS-menetelmien vertailu porauslietenäytteille.



Kuva 4. Kenttämittari- ja AR+ICP-MS-menetelmien korrelaatio pidemmällä mittausajalla.

LIITE 11. ESIMERKKI XRF-MENETELMÄN VALIDOINTILASKELMISTA

Taulukko 1. Toistettavuuden laskenta näytteelle C_{lohkare}

					Grubb's test: Rinnakkaismittaukset							
					Algoritmi		Lineaarinen					
Näyte	numero	iraw	$C_{\text{algoritmi}}$	$C_{\text{lineaarinen}}$	$C_{\text{test max}}$	$C_{\text{test min}}$	$C_{\text{test max}}$	$C_{\text{test min}}$	Cochran's test:		Critical values	
C_{lohkare_1}	1	2,104	16,559	13,66777							n	3
	2	2,412	18,561	16,20692							p	3
	3	2,189	17,109	14,36851							$C_{\text{critical},1\%}$	0,942
	KA	2,235	17,40967	14,74773							$C_{\text{critical},5\%}$	0,871
	STDEV	0,159069	1,034312	1,31137								
v					Testisuure	1,113139	0,822447	1,113139	0,822447			
					Result	Correct	Correct	Correct	Correct			
										Cochran's test:		
C_{lohkare_2}	1	4,132	29,955	30,38664							Algoritmi	Lineaarinen
	2	4,221	30,579	31,12036							$C_{\text{test static}}$	0,517113 0,5168702
	3	4,011	29,198	29,38912								
	KA	4,121333	29,91067	30,29871							Result	Correct Correct
	STDEV	0,105406	0,691567	0,868966								
v					Testisuure	0,966405	1,030511	0,966405	1,030511			
					Result	Correct	Correct	Correct	Correct			
										Grubb's test:		
C_{lohkare_3}	1	2,367	18,317	15,83594							p	3
	2	2,635	20,067	18,04534							$C_{\text{critical},1\%}$	1,156
	3	2,25	17,556	14,87139							$C_{\text{critical},5\%}$	1,155
	KA	2,417333	18,64667	16,25089								
	STDEV	0,197374	1,287552	1,627152								
v					Testisuure	1,103127	0,847085	1,103127	0,847085			
					Result	Correct	Correct	Correct	Correct			
										Grubb's test: Rinnakkaisnäytteet		
											Algoritmi	Lineaarinen
											$C_{\text{test static max}}$	1,150036 1,1502592
											$C_{\text{test static min}}$	0,66481 0,6627526
											Result _{max}	Correct Correct
											Result _{min}	Correct Correct
Toistettavuus:												
	KA_{max}	2,961	22,232	20,73289								
	$STDEV_{\text{max}}$	1,094194	7,246158	9,020562								
	$V_{r,\text{max}}$	36,95354	32,59337	43,50846								
	KA_{max}	2,858333	21,56467	19,88651								
	$STDEV_{\text{max}}$	1,18236	7,822542	9,7474								
	$V_{r,\text{max}}$	36,95354	32,59337	43,50846								

Taulukko 2. EAP-laskenta näytteelle $C_{\text{porausliete}}$

EAP laskenta					Tarkastuslaskenta		
		I_{raw}	$C_{\text{algoritmi}}$	$C_{\text{lineaarinen}}$	$I_{\text{raw}} - \text{KA}$	$(I_{\text{raw}} - \text{KA})^2$	TAP
$C_{\text{porausliete}}$	1	2,104	16,559	13,6677659	-0,15775	0,02488506	2,14982
	2	2,412	18,561	16,206925	0,15025	0,02257506	2,275948
	3	2,189	17,109	14,3685078	-0,07275	0,00529256	2,185356
	4	2,342	18,108	15,6298434	0,08025	0,00644006	2,247904
	KA	2,26175	17,58425	14,9682605			2,214757
	STDEV	0,140467	0,913848	1,15801139			
	STDEV (%)	6,210535	5,196969	7,73644598			
	SUMMA					0,05919275	
	EAP		1,827696	2,31602278		2,31602278	
Suhteellinen ero EAP/TAP (%)			17,47645	4,57232546		4,57232546	
	sprep		3,467441	4,40886375			
	sprep (%)		19,71902	29,4547502			

Taulukko 3. LDM-laskenta näytteelle $C_{\text{porausliete}}$

Näyte	numero	i_{raw}	C_{mitattu}	C_{laskettu}	LLD		$C_{\text{m}} - \text{KA}$	$(C_{\text{m}} - \text{KA})^2$
$C_{\text{porausliete}}$	1	2,104	16,559	13,667766	2,4		-5,05133	25,51597
	2	4,132	29,955	30,386645	2,3		8,344667	69,63346
	3	2,367	18,317	15,835944	2,40		-3,29333	10,84604
						SUM	1,07E-14	105,9955
KA		2,867667	21,61033	19,963451	2,366667			
STDEV		1,102813	7,279954	9,0916152	0,057735			
2*STDEV		2,205626	14,55991	18,18323	0,11547			
LDM			14,55991	18,18323				
E(%)total		38,4568	33,68738	45,541299				
E(%)preparation		37,95201	33,28409	44,879364				
Estat		3,409377						